

ACTA UNIVERSITATIS SZEGEDIENSIS

ACTA PHYSICA ET CHEMICA

NOVA SERIES

TOMUS XXIII

FASCICULI 2—3

AUSHAF 23 (2—3) 209—368 1977)

HU ISSN 0001—6721

**SZEGED, HUNGARIA
1977**



ACTA PHYSICA ET CHEMICA

NOVA SERIES

TOMUS XXIII

FASCICULI 2—3

AUSHAF 23 (2—3) 209—368 (1977)

HU ISSN 0001—6721

SZEGED, HUNGARIA

1977

Adiuvantibus

M. BARTÓK, L. CSÁNYI, J. CSÁSZÁR, P. FEJES, F. GILDE, P. HUHN,
I. KETSKEMÉTY, F. MÁRTA, L. SZALAY et F. SZÁNTÓ

Redigit

PÁL FEJES

Edit

Facultas Scientiarum Naturalium Universitatis Szegediensis de
Attila József nominate.

Editionem curant

J. ANDOR, L. BALÁSPIRI, M. BÁN, I. BÁRDI,
G. BERNÁTH, B. NÉMET, et Á. SÜLI

Nota

Acta Phys. et Chem. Szeged

Szerkeszti

FEJES PÁL

A szerkesztő bizottság tagjai:

BARTÓK M., CSÁNYI L., CSÁSZÁR J., FEJES P., GILDE F., HUHN P.,
KETSKEMÉTY I., MÁRTA F., SZALAY L. és SZÁNTÓ F.

Kiadja

a József Attila Tudományegyetem Természettudományi Kara
(Szeged, Aradi vértanúk tere 1.)

Szerkesztőbizottsági titkárok:

ANDOR J., BALÁSPIRI L., BÁN M., BÁRDI I.,
BERNÁTH G., NÉMET B. és SÜLI Á.

Kiadványunk rövidítése:

Acta Phys. et Chem. Szeged

THE RELATION OF THE SPIN OPERATOR METHOD WITH OTHER AUTHORS' SIMILAR METHODS

By

F. BERENCZ

Institute of Theoretical Physics, Attila József University, Szeged

(Received September 1, 1976)

A spin operator method described by Pratt for constructing singlets is demonstrated to be a considerably more complicated procedure than that of Löwdin or of the present author.

The reason for elaborating the spin operator method was given by PRATT's paper [1] entitled "Eigenfunctions of S^2 by a Spin Operator Method". Studying the works of CONDON, SHORTLY [2] and RACAH [3], Pratt discovered the mathematical difficulty arising from the method of configuration interaction, and wanted it to be solved. Therefore a spin operator was constructed with the so-called S^+ step-up and S^- stepdown spin operator which, when operating on determinants built up from spin-orbitals, creates each eigenfunction of the total S^2 . Above all, Pratt applied his operator to find all the orthogonal singlets for a $2N$ -electron system: the 5 singlets of the six-electron system, the 14 singlets of the eight-electron system and the 42 singlets of the ten-electron system. The formula of the operator is as follows:

$$O = \frac{1}{(N+1)^{1/2} \{n[1+(n-1)/(N+1)]\}^{3/2}} \times$$

$$\times \sum_i \left\{ 1 + \sum_{m=1}^N \frac{(-1)^m (N-m)!}{N! M!} [(S_A^- S_B^+)^m + (S_A^+ S_B^-)^m] \times \right. \quad (1)$$

$$\left. \prod_{j_{A_i}, k_{B_i}} (S_{j_{A_i}}^+ S_{j_{A_i}}^- S_{k_{B_i}}^- S_{k_{B_i}}^+ + S_{j_{A_i}}^- S_{j_{A_i}}^+ S_{k_{B_i}}^+ S_{k_{B_i}}^-) \right\}.$$

On applying operator (1) two cases have to be taken into consideration:

- 1) the operator is operating on spin-orbitals having the projection of spin $M_s = 0$;
- 2) the operator is operating on spin-orbitals having the projection of spin $M_s \neq 0$.

In the first case, one must know when using the operator that PRATT divided the electrons of the $2N$ -electron system into two sets: the collection of N electrons and orbitals will be termed set A , and the remaining N electrons and N orbitals denoted as set B . The determinant which on application of (1) gives the singlet

states was constructed by Pratt by composing the product of the two determinants built up from spin-orbitals of the electrons of set A and set B . S_A^- and S_A^+ mean the so-called step-down and step-up operators which operate on part A and B , respectively, of the above mentioned determinant.

The summation of i means the summation of all the different sets constructed from the $2N$ spin-orbitals by choosing the N spin-orbitals in all possible ways. M denotes the number of spin reversing in set A and B , respectively. In case of $M_s=0$, the value of n is one.

In the second case the projection of spin M_s differs from zero. This means that (1) operates on spin-product functions in which the number of electrons having spin α don't agree with the number of electrons having spin β . If x denotes the number of electrons having spin α , but y the number of electrons having spin β and $x > 0$, n is given in (1) by the formula as follows:

$$n = \frac{x!}{(x-y)! y!}, \quad (2)$$

where y means the value of N in (1).

To estimate Pratt's and the present author's [4] operators together, one must investigate the deriving procedure of both operators. Pratt derived his operator in more steps. First, he constructs

the singlet of the six-electron system given with the branching diagram in Fig. 1 based on the spin-vector model.

Having experienced, the above results giving the general definition of the number of spin-reversing in A and B , he writes the operator constructing the singlets of the $2N$ -electron systems in the following formula:

$$O^1 = \sum_{M=0}^N (-1)^M \frac{(N-M)!}{N! M! \sqrt{N+1}} (S_A^- S_B^+)^M. \quad (3)$$

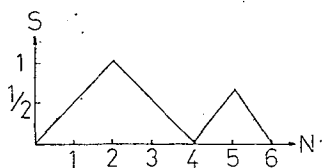


Fig. 2

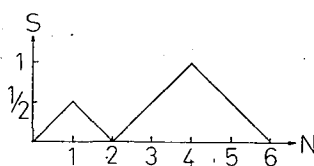


Fig. 3

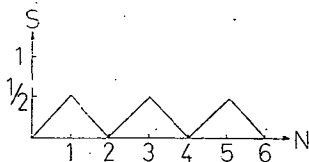


Fig. 4

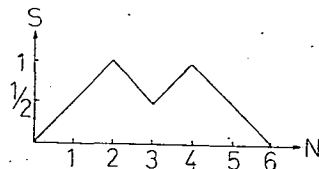


Fig. 5

Then he investigates the remaining singlets of the six-electron systems, given in Figs. 2 and 5. It was established that operator (3) must be generalized to the following formula:

$$O = 1 \frac{1}{(N+M)^{1/2}} \sum_i \left\{ 1 + \sum_{M=1}^N (-1)^M \frac{(N-M)!}{N! M!} \times \right. \\ \times [(S_{A_i}^- S_{B_i}^+)^M + (S_{A_i}^+ S_{B_i}^-)^M] \times \\ \left. \times \prod_{j_{A_i}, j_{B_i}} (S_{j_{A_i}}^+ S_{j_{A_i}}^- S_{j_{B_i}}^- S_{j_{B_i}}^+ + S_{j_{A_i}}^- S_{j_{A_i}}^+ S_{j_{B_i}}^+ S_{j_{B_i}}^-) \right\}. \quad (4)$$

But this operator isn't general enough because it's applicable only to the spin product functions having the projection of spin $M_s=0$. Operator (4) is to be generalized for the case $M_s \neq 0$. Formula (1) of the operator originates from this generalization.

After constructing the operator on the basis of the formula

$$S^2 = -\frac{1}{4} N(N+4) + \sum_{i < j} P_{ij}^{\sigma}, \quad (5)$$

it was proved, that 0 can be transposed with S^2 . P_{ij} denotes the permutation operator.

As against the former way of derivation, it was shown by the present author that in uniting the systems, having spins α and β , respectively, into a system having the resulting spin $s+s'-l$, the spin summation formula of van der Waerden results in the linear combination of the original configurations, which is an eigenfunction of operator S^2 corresponding to eigenvalues $(s+s'-\lambda)(s+s'-\lambda+1)$. Then the formula of the spin summation will be put in its operator form, which will be transformed by the branching diagram into the case of eigenfunctions given by Slater-determinants. So the present author's operator takes the following form:

$$O_{X_1 X_2 X_3 \dots X_{2n-1} X_{2n}} = \left(\frac{x_1 - x_2 + x_3 - \dots + x_{2n-1} + x_{2n} + 1}{x_1 - x_2 + x_3 - \dots + x_{2n-1} + 1} \right)^{1/2} \times \\ \times \left(\frac{x_1 - x_2 + x_3 - \dots + x_{2n-3} + x_{2n-2} + 1}{x_1 - x_2 + x_3 - \dots + x_{2n-3} + 1} \right)^{1/2} \times \dots \times \left(\frac{x_1 - x_2 + 1}{x_1 + 1} \right)^{1/2} \times \\ \times \sum_{k=0}^{x_{2n}} (-1)^k \frac{(x_1 - x_2 + x_3 - \dots + x_{2n-1} - k)!}{(x_1 - x_2 + x_3 - \dots + x_{2n-1})! k!} (S_{X_1 X_2 X_3 \dots X_{2n-1}}^- S_{X_{2n}}^+)^k \times \\ \times \sum_{j=0}^{x_{2n-2}} (-1)^j \frac{(x_1 - x_2 + x_3 - \dots + x_{2n-3} - j)!}{(x_1 - x_2 + x_3 - \dots + x_{2n-3})! j!} (S_{X_1 X_2 X_3 \dots X_{2n-3}}^- S_{X_{2n-2}}^+)^j \times \dots \times \\ \times \sum_{i=0}^{x_2} \frac{(x_1 - i)!}{x_i! i!} (S_{X_1}^- S_{X_2}^+)^i. \quad (6)$$

This way of derivation seems to be easier then that of Pratt.

Previously we saw that on applying Pratt's operator, because of its structure, we had to distinguish between spin orbitals having the projection of spins $M_s=0$ and $M_s \neq 0$. In this fact the application of the operator is complicated to some extent. Such difficulties are not occurring to the present author's operator, because it genera-

tes the eigenfunctions of S^2 with a projection of the maximum spin uniformly. From these eigenfunctions the eigenfunctions having the projection of the other spins can be obtained by applying the following formula:

$$\psi(s, s-i) = \frac{1}{i!} \frac{1}{\sqrt{\binom{2s}{i}}} (S^-)^i \psi(s, s). \quad (7)$$

In connection with the structure of Pratt's operator one must also speak about the fact, that it operates on sets A and B constructed in all possible ways from electron orbitals φ_i . This fact raises an additional difficulty in applying Pratt's operator because increasing the number of electrons results in a sum of many members making calculation more difficult. For instance, in case of the three-electron system $[(\alpha\alpha\beta)]$, the operator has the form as follows:

$$\begin{aligned} O = \frac{1}{\sqrt{2}} \{ & [1 - (S_1^- S_2^+ + S_1^+ S_2^-)] \times [S_1^+ S_1^- S_2^- S_3^+ + S_1^- S_1^+ S_2^+ S_2^-] + \\ & + [1 - (S_1^- S_3^+ + S_1^+ S_3^-)] \times [S_1^+ S_1^- S_3^- S_3^+ + S_1^- S_1^+ S_3^+ S_3^-] + \\ & + [1 - (S_2^- S_3^+ + S_2^+ S_3^-)] \times [S_2^+ S_2^- S_3^- S_3^+ + S_2^- S_2^+ S_3^+ S_3^-] \}. \end{aligned} \quad (8)$$

The above-mentioned circumstance was eliminated from the present author's operator by uniting the state of the N -electron system, having the total spin S , with the branching diagram from part systems on the basis of the spin summation formula of van der Waerden, and the operators constructing the eigenfunctions of S^2 were built up in succession from the operators acting on the part systems. In the above mentioned case of three-electron systems, the present author's operator has the form as follows:

$$O = \sqrt{\frac{2}{3}} (1 - S_A^- S_B^+), \quad (9)$$

where S_A^- denotes the step-down operator acting on the $(\alpha\alpha)$ spinproduct function, S_B^+ the step-up operator acting on the β spinfunction.

It follows from the above mentioned comparison, that the present author's spin operator method is mathematically easier to treat than Pratt's method being simpler and more homogeneous.

Finally, the projection operator method [5] is to be mentioned as well. The essence of this is to give the eigenfunction of an operator when the eigenvalues are known. Par-Olov Löwdin has given a spin projection operator which, when operating on a determinant built up from spin orbitals of N antisymmetric particles with a half spin, such as electrons or nucleons, selects a state of multiplicity $(2l+1)$. This operator has the following form:

$$^{(2l+1)}O = \prod_{k \neq l} \frac{S^2 - k(k+1)}{l(l+1) - k(k+1)}, \quad (10)$$

where S denotes the spin operator. Measuring the spin in units of \hbar :

$$l = \frac{N}{2}, \frac{N}{2} - 1, \frac{N}{2} - 2, \dots, 0 \quad \text{or} \quad \frac{1}{2}.$$

depending on whether N is even or odd; the smallest and the largest values of k are the minimum and maximum values of the resulting spins, respectively.

On giving the Slater-determinants built up from $2N$ spin orbitals with eigenvalue $S_z=0$, Löwdin introduced the following quantities:

$$\begin{aligned} T_0 &= \{\alpha\alpha \dots \alpha | \beta\beta \dots \beta\}, \\ T_1 &= \{(\beta\alpha\alpha \dots) + (\alpha\beta\alpha \dots) + \dots | (\alpha\beta\beta \dots) + (\beta\alpha\beta \dots) + \dots\} \\ T_2 &= \{(\beta\beta\alpha \dots) + (\beta\alpha\beta \dots) + \dots | (\alpha\alpha\beta \dots) + (\alpha\beta\alpha \dots) + \dots\} \\ &\vdots \\ T_N &= \{\beta\beta \dots \beta | \alpha\alpha \dots \alpha\}. \end{aligned} \quad (11)$$

T_0 is evidently the original Slater determinant, having N columns with spin α and spin β respectively, and T_k is the sum of all the different determinants obtained from the k interchanges of the spin functions between the two originally given orbital A and B , in all possible order. Hence, T_k is a product of two factors, each of which is containing $\binom{n}{k}$ terms and T_k consists, therefore, of a sum of $\binom{n}{k}^2$ determinants.

Then Löwdin has proved among others that in case of singlets the following relation is valid:

$${}^1OT_0 = C_0^{(0)} \sum_{k=0}^n (-1)^k \binom{n}{k}^{-1} T_k. \quad (12)$$

On the basis of operator (12) it can be verified that for singlets Löwdin's operator and Pratt's operator, given under (3), are identical up to a constant factor. Therefore, the effect of the step-up and step-down operators ($S_A^- S_B^+$) on the T_k introduced above should be investigated. q operator reverses in the Slater determinant all the α spins into β spins; and S_B^+ operator reverses in the Slater determinant all the β spins into α spins, and so $(S_A^- S_B^+) T_0$ gives the sum of all the different determinants obtained by an interchange of the spin functions between the two originally given groups A and B of the orbitals, in all possible order. But this is just the way T_1 was introduced, therefore,

$$(S_A^- S_B^+) T_0 = T_1 = {}^1T_1. \quad (13)$$

When $(S_A^- S_B^+)$ operates on T_1 , we obtain, before the line as well as after terms which contain two β and two α spins respectively, in all possible order. Of these terms, however, due to the structure of T_1 two are equivalent before the line as well as after, therefore,

$$(S_A^- S_B^+) T_1 = 2^2 T_2. \quad (14)$$

Quite similarly

$$(S_A^- S_B^+) T_{k-1} = k^2 T_k. \quad (15)$$

From (13), (14), and (15)

$$T_1 = \frac{1}{1^2} (S_A^- S_B^+) T_0 \quad (16)$$

$$T_2 = \frac{1}{2^2} (S_A^- S_B^+) T_1 = \frac{1}{(2!)^2} (S_A^- S_B^+)^2 T_0 \quad (17)$$

⋮

$$T_k = \frac{1}{(k!)^2} (S_A^- S_B^+)^k T_0. \quad (18)$$

Let us substitute (18) for (12)

$$\begin{aligned} {}^1OT_0 &= C_0^{(0)} \sum_{k=0}^N (-1)^k \binom{N}{k}^{-1} T_k = C_0^{(0)} \sum_{k=0}^N (-1)^k \frac{1}{(k!)^2} (S_A^- S_B^+)^k T_0 = \\ &= C_0^{(0)} \sum_{k=0}^N (-1)^k \frac{(N-k)!}{N! k!} (S_A^- S_B^+)^k T_0. \end{aligned} \quad (19)$$

Comparing (19) with (12) — as $k=M$ — we can verify that for constructing singlets Löwdin's and Pratt's operators are with the exception of a constant factor identical.

Since Löwdin's spin projection operator is suitable for constructing the eigenfunctions of all the multiplet states, and for singlets, it agrees with the simplest form of Pratt's operator, it can be laid down as a fact that Pratt, by generalizing his operator, makes it rather complicated.

References

- [1] Pratt, G. W.: Phys. Rev. **92**, 278 (1953).
- [2] Condon, E. U., G. H. Shortley: Theory of Atomic spectra, Cambridge University Press, London, 1935.
- [3] Racah, G.: Phys. Rev. **61**, 186 (1942); **62**, 438 (1942); **63**, 367 (1943); **76**, 1352 (1949).
- [4] Berencz, F.: Proc. Phys. Soc. A **71**, 152 (1958).
- [5] Löwdin, Per-Olov.: Phys. Rev. **97**, 1509 (1955).

СВЯЗЬ МЕТОДА СПИНОВЫХ ОПЕРАТОРОВ С ПОДОБНЫМИ МЕТОДАМИ ДРУГИХ АВТОРОВ

Ф. Беренц

Пратт разработал спиноператорный формализм для конструирования синглетов. Нами показано, что его метод в значительном мере сложнее метода Левдина или автора данной работы.

***n*-ELECTRON (*n*=4, 6, 8) QUINTETS, SEPTETS, AND NONETS AS S^2 EIGENFUNCTIONS**

By

F. BERENCZ

Institute of Theoretical Physics, Attila József University, Szeged

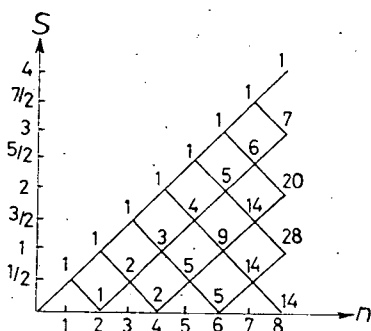
(Received September 1, 1976)

n-electron (*n*=4, 6, 8) quintets, septets and nonets were constructed as S^2 eigenfunctions by the method of spin operators.

Introduction

In previous papers [1—3] on the basis of the branching diagram a spin operator was constructed which, when operating on the eigenfunctions of the total S_z spin operator, creates the eigenfunctions of the total S^2 operator.

The branching diagram has the form:



and the formula of the operator is as follows:

$$O_{X_1 X_2 X_3 \dots X_{2n-1} X_{2n}} = \left(\frac{x_1 - x_2 + x_3 - \dots + x_{2n-1} - x_{2n} + 1}{x_1 - x_2 + x_3 - \dots + x_{2n-1} + 1} \right)^{1/2} \times$$

$$\times \left(\frac{x_1 - x_2 + x_3 - \dots + x_{2n-3} - x_{2n-2} + 1}{x_1 - x_2 + x_3 - \dots + x_{2n-3} + 1} \right)^{1/2} \times \dots \times \left(\frac{x_1 - x_2 + 1}{x_1 + 1} \right)^{1/2} \times$$

$$\times \sum_{k=0}^{x_{2n}} (-1)^k \frac{(x_1 - x_2 + x_3 - \dots + x_{2n-1} - k)!}{(x_1 - x_2 + x_3 - \dots + x_{2n-1})! k!} (S_{X_1 X_2 X_3 \dots X_{2n-1}}^- S_{X_{2n}}^+)^k \times$$

$$\times \sum_{j=0}^{x_{2n-2}} (-1)^j \frac{(x_1 - x_2 + x_3 - \dots + x_{2n-3} - j)!}{(x_1 - x_2 + x_3 - \dots + x_{2n-3})! j!} (S_{x_1 x_2 x_3 \dots x_{2n-3}}^- S_{x_{2n-2}}^+)^j \times \\ \times \dots \times \sum_{i=0}^{x_2} \frac{(x_1 - i)!}{x_1! i!} (S_{x_1}^- S_{x_2}^+)^i,$$

where S^+ and S^- mean the so-called step-up and step-down spin operators respectively and X_i the i -th part system to be united, containing x_i electrons with parallel α and β spins.

Similarly, in previous papers [4, 5], with the aid of the proposed operator technique the n -electron ($n=2, 4, 6, 8$) singlets and triplets and, in the present paper, quintets, septets and nonets were constructed as S^2 eigenfunctions.

The n -electron quintets

Let us denote the Slater determinants describing the states of n -electron systems as follows:

$$n = 4$$

$$A = |\alpha\alpha\alpha\alpha|.$$

$$n = 6$$

$$B_1 = |\alpha\alpha\alpha\alpha\beta|, \quad B_2 = |\alpha\alpha\alpha\alpha\beta\alpha|,$$

$$B_3 = |\alpha\alpha\alpha\beta\alpha\alpha|, \quad B_4 = |\alpha\alpha\beta\alpha\alpha\alpha|,$$

$$B_5 = |\alpha\beta\alpha\alpha\alpha\alpha|, \quad B_6 = |\beta\alpha\alpha\alpha\alpha\alpha|.$$

$$n = 8$$

$$D_1 = |\alpha\alpha\alpha\alpha\alpha\beta\beta|, \quad D_2 = |\alpha\alpha\alpha\alpha\alpha\beta\beta\alpha|,$$

$$D_3 = |\alpha\alpha\alpha\alpha\alpha\beta\alpha\beta|, \quad D_4 = |\alpha\alpha\alpha\alpha\beta\beta\alpha\alpha|,$$

$$D_5 = |\alpha\alpha\alpha\alpha\beta\alpha\alpha\beta|, \quad D_6 = |\alpha\alpha\alpha\alpha\beta\alpha\beta\alpha|,$$

$$D_7 = |\alpha\alpha\alpha\beta\beta\alpha\alpha\alpha|, \quad D_8 = |\alpha\alpha\alpha\beta\alpha\alpha\alpha\beta|,$$

$$D_9 = |\alpha\alpha\alpha\beta\alpha\alpha\beta\alpha|, \quad D_{10} = |\alpha\alpha\alpha\beta\alpha\beta\alpha\alpha|,$$

$$D_{11} = |\alpha\alpha\beta\beta\alpha\alpha\alpha\alpha|, \quad D_{12} = |\alpha\alpha\beta\alpha\alpha\alpha\alpha\beta|,$$

$$D_{13} = |\alpha\alpha\beta\alpha\alpha\alpha\beta\alpha|, \quad D_{14} = |\alpha\alpha\beta\alpha\alpha\beta\alpha\alpha|,$$

$$D_{15} = |\alpha\alpha\beta\alpha\beta\alpha\alpha\alpha|, \quad D_{16} = |\alpha\beta\alpha\alpha\alpha\alpha\alpha\beta|,$$

$$D_{17} = |\alpha\beta\alpha\alpha\alpha\alpha\beta\alpha|, \quad D_{18} = |\alpha\beta\alpha\alpha\alpha\beta\alpha\alpha|,$$

$$D_{19} = |\alpha\beta\alpha\alpha\beta\alpha\alpha\alpha|, \quad D_{20} = |\alpha\beta\alpha\beta\alpha\alpha\alpha\alpha|,$$

$$D_{21} = |\alpha\beta\beta\alpha\alpha\alpha\alpha\alpha|, \quad D_{22} = |\beta\beta\alpha\alpha\alpha\alpha\alpha\alpha|,$$

$$D_{23} = |\beta\alpha\beta\alpha\alpha\alpha\alpha\alpha|, \quad D_{24} = |\beta\alpha\alpha\beta\alpha\alpha\alpha\alpha|,$$

$$D_{25} = |\beta\alpha\alpha\alpha\beta\alpha\alpha\alpha|, \quad D_{26} = |\beta\alpha\alpha\alpha\alpha\beta\alpha\alpha|,$$

$$D_{27} = |\beta\alpha\alpha\alpha\alpha\alpha\beta\alpha|, \quad D_{28} = |\beta\alpha\alpha\alpha\alpha\alpha\alpha\beta|.$$

The relating eigenfunctions are as follows:

$$n = 4$$

$$\Phi_1^4 = A.$$

$$n = 6$$

$$\Phi_1^6 = O_{X_1 X_2} B_1 = \frac{1}{\sqrt{30}} [5B_1 - (B_2 + B_3 + B_4 + B_5 + B_6)];$$

$$\Phi_2^6 = O_{X_1 X_2 X_3} B_2 = \frac{1}{\sqrt{20}} [4B_2 - (B_3 + B_4 + B_5 + B_6)];$$

$$\Phi_3^6 = O_{X_1 X_2 X_3} B_3 = \frac{1}{\sqrt{12}} [3B_3 - (B_4 + B_5 + B_6)];$$

$$\Phi_4^6 = O_{X_1 X_2 X_3} B_4 = \frac{1}{\sqrt{6}} [2B_4 - (B_5 + B_6)];$$

$$\Phi_5^6 = O_{X_1 X_2 X_3} B_5 = \frac{1}{\sqrt{2}} (B_5 + B_6).$$

$$n = 8$$

$$\begin{aligned} \Phi_1^8 = O_{X_1 X_2} D_1 = & \frac{\sqrt{35}}{210} [30D_1 + 2(D_4 + D_7 + D_{10} + D_{11} + D_{14} + D_{15} + D_{18} + \\ & + D_{19} + D_{20} + D_{21} + D_{22} + D_{23} + D_{24} + D_{26}) - \\ & - 5(D_2 + D_3 + D_5 + D_6 + D_8 + D_9 + D_{12} + D_{13} + D_{16} + D_{17} + D_{27} + D_{28})]; \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Phi_8^2 = O_{X_1 X_2 X_3} D_2 = & \frac{\sqrt{6}}{30} [10D_2 + D_7 + D_{11} + D_{15} + D_{19} + D_{20} + \\ & + D_{21} + D_{22} + D_{23} + D_{24} + D_{25} - 2(D_4 + D_6 + D_9 + D_{10} + \\ & + D_{13} + D_{14} + D_{17} + D_{18} + D_{26} + D_{27})]; \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Phi_3^8 = O_{X_1 \dots X_4} D_3 = & \frac{1}{30} [25D_3 + 2(D_7 + D_{11} + D_{15} + D_{19} + D_{20} + D_{21} + D_{22} + \\ & + D_{23} + D_{24} + D_{25}) + D_4 + D_6 + D_9 + D_{10} + D_{13} + D_{14} + D_{17} + D_{18} + D_{26} + \\ & + D_{27} - 5(D_2 + D_4 + D_5 + D_8 + D_{10} + D_{12} + D_{14} + D_{16} + D_{18} + D_{26} + D_{28})]; \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Phi_4^8 = O_{X_1 X_2 X_3} D_4 = & \frac{\sqrt{15}}{60} [15D_4 + D_{11} + D_{20} + D_{21} + D_{22} + D_{23} + D_{24} - \\ & - (D_7 + D_{10} + D_{14} + D_{15} + D_{18} + D_{19} + D_{25} + D_{26})]; \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Phi_5^8 = O_{X_1 \dots X_4} D_5 &= \frac{\sqrt{6}}{60} [20D_5 + 2(D_{11} + D_{20} + D_{21} + D_{22} + D_{23} + D_{24}) + \\ &+ D_9 + D_{10} + D_{13} + D_{14} + D_{17} + D_{18} + D_{26} + D_{27} - 5(D_8 + D_{12} + D_{16} + D_{28}) - \\ &- 4(D_4 + D_6) - 3(D_7 + D_{15} + D_{19} + D_{25})];\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Phi_6^8 = O_{X_1 \dots X_5} D_6 &= \frac{1}{20} [16D_6 + 2(D_{11} + D_{20} + D_{21} + D_{22} + D_{23} + D_{24}) + D_{10} + \\ &+ D_{14} + D_{18} + D_{26} - 4(D_4 + D_9 + D_{13} + D_{17} + D_{27}) - 3(D_7 + D_{15} + D_{19} + D_{25})];\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Phi_7^8 = O_{X_1 X_2 X_3} D_7 &= \frac{\sqrt{2}}{6} [3D_7 + D_{21} + D_{22} + D_{27} - (D_{11} + D_{15} + D_{19} + \\ &+ D_{20} + D_{24} + D_{25})];\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Phi_8^8 = O_{X_1 \dots X_4} D_8 &= \frac{\sqrt{10}}{60} [15D_8 + 2(D_{21} + D_{22} + D_{23}) + D_{13} + D_{14} + \\ &+ D_{15} + D_{17} + D_{18} + D_{19} + D_{25} + D_{26} + D_{27} - 5(D_{12} + D_{16} + \\ &+ D_{28}) - 3(D_7 + D_9 + D_{10}) - 2(D_{11} + D_{20} + D_{24})];\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Phi_9^8 = O_{X_1 \dots X_5} D_9 &= \frac{\sqrt{15}}{60} [12D_9 + 2(D_{21} + D_{22} + D_{23}) + D_{14} + D_{15} + D_{18} + \\ &+ D_{19} + D_{25} + D_{26} - 4(D_{13} + D_{17} + D_{27}) - 3(D_7 + D_{10}) - 2(D_1 + D_{20} + D_{24})];\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Phi_{10}^8 = O_{X_1 \dots X_5} D_{10} &= \frac{1}{12} [9D_{10} + 2(D_{21} + D_{22} + D_{23}) + D_{15} + D_{19} + \\ &+ D_{25} - 3(D_7 + D_{11} + D_{14} + D_{18} + D_{20} + D_{24} + D_{26})];\end{aligned}$$

$$\Phi_{11}^8 = O_{X_1 X_2 X_3} D_{11} = \frac{\sqrt{3}}{6} [2(D_{11} + D_{22}) - (D_{20} + D_{21} + D_{23} + D_{24})];$$

$$\begin{aligned}\Phi_{12}^8 = O_{X_1 \dots X_4} D_{12} &= \frac{\sqrt{5}}{30} [10D_{12} + 2D_{22} - 5(D_{16} + D_{28}) - (D_{21} + D_{23}) - \\ &- 2(D_{11} + D_{13} + D_{14} + D_{15}) + D_{17} + D_{18} + D_{19} + D_{20} + D_{24} + D_{25} + D_{26} + D_{27}];\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Phi_{13}^8 = O_{X_1 \dots X_5} D_{13} &= \frac{\sqrt{30}}{60} [8D_{13} + D_{18} + D_{19} + D_{20} + 2D_{22} + D_{24} + D_{25} + \\ &+ D_{26} - 4(D_{17} + D_{27}) - 2(D_{11} + D_{14} + D_{15}) - (D_{21} + D_{23})];\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Phi_{14}^8 = O_{X_1 \dots X_5} D_{14} &= \frac{\sqrt{2}}{12} [6D_{14} + D_{19} + D_{20} + 2D_{22} + D_{24} + D_{25} - \\ &- 3(D_{18} + D_{26}) - 2(D_{11} + D_{15} - (D_{21} + D_{23}))];\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Phi_{15}^8 = O_{X_1 \dots X_5} D_{15} &= \frac{1}{6} [4D_{15} + D_{20} + 2D_{22} + D_{24} - \\ &- 2(D_{11} + D_{19} + D_{25}) - (D_{21} + D_{23})];\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Phi_{16}^8 = O_{X_1 \dots X_4} D_{16} &= \frac{\sqrt{15}}{30} [5D_{16} + D_{23} + D_{24} + D_{25} + D_{26} + \\ &+ D_{27} - 5D_{28} - (D_{17} + D_{18} + D_{19} + D_{20} + D_{21})];\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Phi_{17}^8 = O_{X_1 \dots X_5} D_{17} &= \frac{\sqrt{10}}{20} [4D_{17} + D_{23} + D_{24} + D_{25} + D_{26} - \\ &- D_{27} - (D_{18} + D_{19} + D_{20} + D_{21})];\end{aligned}$$

$$\Phi_{18}^8 = O_{X_1 \dots X_5} D_{18} = \frac{\sqrt{6}}{12} [3D_{17} + D_{23} + D_{24} + D_{25} - D_{26} - (D_{19} + D_{20} + D_{21})];$$

$$\Phi_{19}^8 = O_{X_1 \dots X_5} D_{19} = \frac{\sqrt{3}}{6} [2D_{19} + D_{23} + D_{24} - (D_{20} + D_{21} + D_{25})];$$

$$\Phi_{20}^8 = O_{X_1 \dots X_5} D_{20} = \frac{1}{2} [D_{20} + D_{23} - (D_{21} + D_{24})].$$

The n -electron septets:

Let us denote the Slater determinants describing the states of n -electron systems as follows:

$$n = 6$$

$$G = |\alpha\alpha\alpha\alpha\alpha\alpha|$$

$$n = 8$$

$$K_1 = |\alpha\alpha\alpha\alpha\alpha\alpha\beta|, \quad K_2 = |\alpha\alpha\alpha\alpha\alpha\beta\alpha|,$$

$$K_3 = |\alpha\alpha\alpha\alpha\beta\alpha\alpha|, \quad K_4 = |\alpha\alpha\alpha\beta\alpha\alpha\alpha|,$$

$$K_5 = |\alpha\alpha\alpha\beta\alpha\alpha\alpha|, \quad K_6 = |\alpha\alpha\beta\alpha\alpha\alpha\alpha|,$$

$$K_7 = |\alpha\beta\alpha\alpha\alpha\alpha\alpha|, \quad K_8 = |\beta\alpha\alpha\alpha\alpha\alpha\alpha|.$$

The relating eigenfunctions are as follows:

$$n = 6$$

$$\Psi_1^6 = G$$

$$n = 8$$

$$\Psi_1^8 = O_{X_1 X_2} K_1 = \frac{\sqrt{14}}{28} [7 K_1 - (K_2 + K_3 + K_4 + K_5 + K_6 + K_7 + K_8)];$$

$$\Psi_2^8 = O_{X_1 X_2 X_3} K_2 = \frac{\sqrt{42}}{42} [6 K_2 - (K_3 + K_4 + K_5 + K_6 + K_7 + K_8)];$$

$$\Psi_3^8 = O_{X_1 X_2 X_3} K_3 = \frac{\sqrt{30}}{30} [5 K_3 - (K_4 + K_5 + K_6 + K_7 + K_8)];$$

$$\Psi_4^8 = O_{X_1 X_2 X_3} K_4 = \frac{\sqrt{5}}{10} [4 K_4 - (K_5 + K_6 + K_7 + K_8)];$$

$$\Psi_5^8 = O_{X_1 X_2 X_3} K_5 = \frac{\sqrt{3}}{6} [3 K_5 - (K_6 + K_7 + K_8)];$$

$$\Psi_6^8 = O_{X_1 X_2 X_3} K_6 = \frac{\sqrt{6}}{6} (K_7 + K_8);$$

$$\Psi_7^8 = O_{X_1 X_2 X_3} K_7 = \frac{\sqrt{2}}{2} (K_7 - K_8).$$

The n-electron nonet:

Let us denote the Slater determinant describing the state of n -electron system as follows:

$$n = 8$$

$$L = |\alpha\alpha\alpha\alpha\alpha\alpha\alpha\alpha|.$$

The relating eigenfunction is as follows:

$$\chi_1^8 = L.$$

References

- [1] Berencz, F., R. Pauncz: Proc. Phys. Soc. **71**, 145 (1958).
- [2] Berencz, F.: Proc. Phys. Soc. **71**, 152 (1958).
- [3] Berencz, F.: MTA III. Oszt. Közl. (Proceedings of Class III of the Hungarian Academy of Sciences.) **8**, 437 (1958).
- [4] Berencz, F.: Acta Phys. et Chem. Szeged **20**, 277 (1974).
- [5] Berencz, F.: Acta Phys. et Chem. Szeged **21**, 4 (1975).

 n -ЭЛЕКТРОННЫЕ ($n=4, 6, 8$) КВИНТЕТЫ, СЕПТЕТЫ И НОНЕТЫ
КАК СОБСТВЕННЫЕ ФУНКЦИИ S^2

Ф. Беренц

n -электронные ($n=4, 6, 8$) квинтеты, септеты и нонеты были созданы как собственные функции S^2 методом спиновых операторов.

APPROXIMATE FUNCTIONS FOR 4s, 4p SLATER-ORBITALS FOR TRANSITION METAL IONS HAVING d^n ELECTRON CONFIGURATIONS

By

V. MARÁZ

Institute of Theoretical Physics, Attila József University, Szeged

(Received September 1, 1976)

In this paper we give approximate functions for 4s, 4p Slater-orbitals for transition metal ions having d^n electron configurations.

In molecular orbital calculations, especially on transition metal compounds, it is very often necessary to calculate overlap and Coulomb integrals with 4s and 4p Slater-orbitals having the radial part

$$\psi(\alpha) = N(\alpha) r^{2.7} e^{-\alpha r},$$

where

$$N(\alpha) = \sqrt{\frac{(2\alpha)^{8.4}}{7.4!}}; \quad \alpha = \frac{Z-\sigma}{3.7a_0},$$

and $Z-\sigma$ is the effective nuclear charge which can be determined from the well known Slater-rules.

The overlap integrals $(nl|n'l')$ with $n=4$; $n'=1, 2, 3$ can be expressed with the aid of integrals

$$I(n|y \pm x) = \frac{(n|y \pm x)!}{(y \pm x)^{n+1}}; \quad G(n|y+x) = \frac{\Gamma(n)}{(y+x)^n},$$

where $\Gamma(n)$ is the complete, $(n|y \pm x)!$ is the incomplete Γ -function [3] and $x=\alpha R$, $y=\alpha' R$ (R is the bond length between two atoms) but these expressions make the calculation of these integrals possible only if $y>x$. If $y<x$, and that is what takes place in transition metals in most cases, these integrals as well as the integrals $(nl|n'l')$ with $n=4$; $n'=4$ ($y \geq x$) cannot be expressed in closed forms. This is the reason why we give approximate functions for 4s, 4p Slater-orbitals for transition metal ions making it possible to calculate these integrals with the aid of the integrals $A_n(a)$ and $B_n(b)$ [4].

Constructions of approximate functions

The simplest approximation for 4s, 4p Slater-orbitals can be obtained if the radial part of these functions are approximated with the function

$$\varphi(\beta) = N(\beta) \cdot r^3 e^{-\beta r},$$

where $N(\beta)$ is the normalization factor determined by

$$\int_0^{\infty} \varphi^2 r^2 dr = 1; \quad N(\beta) = \sqrt{\frac{(2\beta)^9}{8!}},$$

and β is an appropriate parameter which can be determined in various ways. If we require that the value of $\varphi(\beta)$ at the point of the maximum value of $\psi(\alpha)$ $\left(r_{\max} = \frac{2.7}{\alpha}\right)$ be equal to the maximum value of $\psi(\alpha)$, i.e.,

$$\varphi(r_{\max}) = \psi_{\max},$$

we get the following equation for β :

$$\beta^9 e^{-\frac{5.4}{\alpha}\beta} = 0.005\,804\,5019\alpha^9,$$

from which β can be determined for various α 's. For transition metal ions having d^n electron configurations we get the values for β from this equation which are given in Table I. (In the table the numbers in the first column refer to the ionization states of the ions).

Following that we approximated $\psi(\alpha)$ with the function

$$\varphi(\alpha) = N(\alpha)\{ar^2 + br^3\}e^{-\alpha r},$$

and we determined a and b from two requirements.

a) First, we prescribed that $\varphi(\alpha)$ be normalized and the equation

$$\varphi(r_{\max}) = \psi_{\max}$$

be fulfilled. From this condition we get the following expressions for a and b :

$$a = 0.759\,826\,1 \cdot \alpha^{-0.7},$$

$$b = 0.460\,902\,4 \cdot \alpha^{+0.3}.$$

b) Then we required the normalization condition and the condition

$$\int_0^{\infty} (\psi - \varphi)^2 r^2 dr = \min.$$

Table I

Ion		α	β
V, Nb, Ta	1	1.430 077 1	1.539 740 7
	2	1.864 207 6	2.007 161 6
	3	2.298 338 2	2.474 582 9
	4	2.732 468 7	2.942 004 0
	5	3.166 599 3	3.409 425 1
Cr, Mo, W	1	1.506 688 4	1.622 226 5
	2	1.940 818 9	2.089 647 7
	3	2.374 949 5	2.557 069 1
	4	2.809 080 0	3.024 490 3
	5	3.243 210 6	3.491 911 6
	6	3.667 341 1	3.959 332 2
Mn, Tc, Re	1	1.583 299 6	1.704 712 7
	2	2.017 430 2	2.172 133 8
	3	2.451 560 7	2.639 555 1
	4	2.885 691 3	3.106 976 2
	5	3.319 821 8	3.574 397 4
	6	3.753 952 4	4.041 818 8
	7	4.188 082 9	4.509 240 1
Fe, Ru, Os	1	1.659 910 9	1.787 198 8
	2	2.094 041 5	2.254 620 1
	3	2.528 172 0	2.722 041 1
	4	2.962 302 6	3.189 462 6
	5	3.396 433 1	3.656 883 4
	6	3.830 563 6	4.124 304 7
	7	4.264 694 2	4.591 726 3
	8	4.698 824 7	5.059 146 8
Co, Rh, Ir	1	1.736 522 2	1.869 684 9
	2	2.170 652 7	2.337 106 8
	3	2.604 783 3	2.804 527 3
	4	3.038 913 8	3.271 948 4
	5	3.473 044 4	3.739 369 6
	6	3.907 174 9	4.206 791 0
	7	4.341 305 5	4.674 212 3
	8	4.775 436 0	5.141 633 3
	9	5.209 566 6	5.609 055 1
Ni, Pd, Pt	0	1.379 002 9	1.484 749 8
	1	1.813 133 5	1.952 171 0
	2	2.247 264 0	2.419 592 2
	3	2.681 394 6	2.887 013 4
	4	3.115 525 1	3.354 434 7
	5	3.549 655 6	3.821 855 5
	6	3.983 786 2	4.289 276 8
	7	4.417 916 7	4.756 698 4
	8	4.852 047 3	5.224 119 8
	9	5.286 177 8	5.691 540 1
	10	5.720 308 4	6.158 962 4

Table I

Ion		α	β
Cu, Ag, Au	1	1.889 744 7	2.034 657 1
	2	2.323 875 3	2.502 078 2
	3	2.758 005 8	2.969 499 4
	4	3.192 136 4	3.436 920 5
	5	3.626 266 9	3.904 341 7
	6	4.060 397 5	4.371 763 4
	7	4.494 528 0	4.839 184 4
	8	4.928 658 6	5.306 605 7
	9	5.362 789 1	5.774 026 4
	10	5.796 919 7	6.241 447 9
	11	6.231 050 2	6.708 869 4
Zn, Cd, Hg	2	2.400 486 6	2.584 564 4
	3	2.834 617 1	3.051 985 6
	4	3.268 747 6	3.519 406 9
	5	3.702 878 2	3.986 827 8
	6	4.137 088 7	4.454 248 9
	7	4.571 139 3	4.921 670 8
	8	5.005 269 8	5.389 091 4
	9	5.439 400 4	5.856 512 9
	10	5.873 530 9	6.323 933 5
	11	6.307 661 5	6.791 354 6
	12	6.741 792 0	7.258 776 5

These conditions give the following results for a and b :

$$a = 0.710\,569\,7 \cdot \alpha^{-0.7},$$

$$b = 0.473\,713\,1 \cdot \alpha^{0.3}.$$

In the course of testing the approximations, it has turned out (see Table IV) that the first requirements give better approximate functions than the second ones, so we determined a and b for transition metals from the first expressions. These values are given in Table II.

Better approximate functions can be written in the form

$$\Phi(\alpha) = N(\alpha) \{c_1 r + c_2 r^2 + c_3 r^3 + c_4 r^4\} e^{-\alpha r}.$$

a) If we prescribe the normalization condition and the equations

$$\Phi(r_{\max}) = \Phi_{\max} = \psi_{\max}; \quad \Phi(1.5r_{\max}) = \psi(1.5r_{\max}),$$

we get the following expressions for the c_k 's:

$$c_1 = -0.450\,026\,5 \cdot \alpha^{-1.7},$$

$$c_2 = 0.870\,987\,7 \cdot \alpha^{-0.7},$$

$$c_3 = 0.505\,035\,3 \cdot \alpha^{0.3},$$

$$c_4 = -0.008\,730\,304\,2 \cdot \alpha^{1.3}.$$

Table II

Ion		a	b
V, Nb, Ta	1	0.591 510 7	0.513 117 5
	2	0.491 324 3	0.555 593 7
	3	0.424 350 3	0.591 606 8
	4	0.375 946 1	0.623 125 5
	5	0.339 077 6	0.651 308 8
Cr, Mo, W	1	0.570 292 7	0.521 214 0
	2	0.477 666 4	0.562 347 2
	3	0.414 721 1	0.597 455 2
	4	0.368 739 2	0.628 316 2
	5	0.333 450 7	0.655 996 5
	6	0.305 379 9	0.681 191 4
Mn, Tc, Re	1	0.550 833 1	0.529 027 1
	2	0.464 895 4	0.568 916 5
	3	0.405 606 0	0.603 172 9
	4	0.361 859 0	0.633 408 6
	5	0.328 045 4	0.660 607 4
	6	0.301 003 9	0.685 418 2
	7	0.278 806 9	0.708 294 0
Fe, Ru, Os	1	0.532 911 3	0.536 579 9
	2	0.452 923 2	0.575 313 5
	3	0.396 962 6	0.608 766 8
	4	0.355 282 4	0.638 407 3
	5	0.322 848 0	0.665 144 4
	6	0.296 777 1	0.689 585 0
	7	0.275 291 4	0.712 156 4
	8	0.257 230 1	0.733 171 8
Co, Rh, Ir	1	0.516 342 6	0.543 892 6
	2	0.441 673 2	0.581 548 7
	3	0.388 753 3	0.614 243 4
	4	0.348 988 7	0.643 316 2
	5	0.317 846 2	0.669 610 3
	6	0.292 691 6	0.693 693 9
	7	0.271 881 7	0.715 970 5
	8	0.254 334 4	0.736 737 7
	9	0.239 305 7	0.756 222 3
Ni, Pd, Pt	0	0.606 762 3	0.507 549 7
	1	0.500 971 9	0.550 982 7
	2	0.431 078 5	0.587 631 7
	3	0.380 944 5	0.619 608 3
	4	0.342 959 1	0.648 139 3
	5	0.313 028 5	0.674 007 7
	6	0.288 740 0	0.697 746 7
	7	0.268 572 8	0.719 737 7
	8	0.251 516 6	0.740 263 8
	9	0.236 872 7	0.759 541 5
	10	0.224 140 6	0.777 740 7

Table II

Ion		<i>a</i>	<i>b</i>
Cu, Ag, Au	1	0.486 667 2	0.557 866 1
	2	0.421 080 0	0.593 571 2
	3	0.373 506 0	0.624 866 9
	4	0.337 176 4	0.652 880 1
	5	0.308 384 4	0.678 339 2
	6	0.284 915 6	0.701 745 4
	7	0.265 359 9	0.723 459 5
	8	0.248 773 5	0.743 751 1
	9	0.234 498 9	0.762 827 3
	10	0.222 063 0	0.780 851 0
	11	0.211 116 7	0.797 953 1
Zn, Cd, Hg	2	0.411 627 8	0.599 375 2
	3	0.366 410 7	0.630 024 3
	4	0.331 625 0	0.657 541 9
	5	0.303 904 2	0.682 607 1
	6	0.281 211 9	0.705 691 6
	7	0.262 238 9	0.727 137 1
	8	0.246 101 9	0.747 200 7
	9	0.232 182 0	0.766 080 3
	10	0.220 031 4	0.783 932 7
	11	0.209 317 9	0.800 883 8
	12	0.199 789 0	0.817 036 8

(Here the distance $r=1.5r_{\max}$ is the coordinate of the point where the value of $\psi(\alpha)$ is about the half of the maximum value).

b) The conditions

$$\int_0^{\infty} \Phi^2 r^2 dr = 1; \quad \int_0^{\infty} (\psi - \Phi)^2 r^2 dr = \min.$$

give the following results:

$$c_1 = -0.241\,228\,4 \cdot \alpha^{-1.7},$$

$$c_2 = 0.703\,008\,5 \cdot \alpha^{-0.7},$$

$$c_3 = 0.546\,784\,4 \cdot \alpha^{0.3},$$

$$c_4 = -0.012\,017\,239 \cdot \alpha^{1.3},$$

Table IV shows that with the latter parameters we get somewhat (if only a little) better approximate functions, so we give the values of c_k -s in Table III according to these expressions.

Table III

Ion		$c_1 \cdot 10^2$	c_2	c_3	$c_4 \cdot 10^2$
V, Nb, Ta	1	-13.131 59	0.547 279 1	0.608 728 8	-1.913 250 8
	2	- 8.367 353 7	0.454 584 4	0.659 119 8	-2.700 519
	3	- 5.861 714 8	0.392 618 5	0.701 843 4	-3.545 216 5
	4	- 4.368 019 5	0.347 833 9	0.739 235 2	-4.439 422 1
	5	- 3.399 539 5	0.313 722 3	0.772 669 9	-5.377 441 7
Cr, Mo, W	1	-12.016 79	0.527 647 7	0.618 333 9	-2.047 552 8
	2	- 7.813 648 2	0.441 947 8	0.667 131 7	-2.845 674 3
	3	- 5.543 907 2	0.383 709 4	0.708 781 5	-3.699 605
	4	- 4.167 440 6	0.341 165 9	0.745 392 9	-4.601 908 3
	5	- 3.264 154	0.308 516 2	0.778 231 3	-5.547 182 4
	6	- 2.636 457 2	0.282 544 4	0.808 120 6	-6.531 285 9
Mn, Tc, Re	1	-11.045 14	0.509 643 5	0.627 603 2	-2.183 920 7
	2	- 7.315 953 1	0.430 131 8	0.674 925 2	-2.992 559 3
	3	- 5.252 618 9	0.375 275 9	0.715 654 6	-3.855 494 6
	4	- 3.981 104 8	0.334 800 1	0.751 434 3	-4.765 730 6
	5	- 3.137 135 5	0.303 515	0.783 701 1	-5.718 127 5
	6	- 2.545 643	0.278 495 6	0.813 135	-6.708 725 5
	7	- 2.113 500 9	0.257 958 5	0.840 273 5	-7.734 362 8
Fe, Ru, Os	1	-10.192 58	0.493 661 4	0.636 562 9	-2.322 280 7
	2	- 6.866 784 6	0.419 054 8	0.682 514 1	-3.141 126 1
	3	- 4.984 908	0.367 278 8	0.722 200 9	-4.012 853
	4	- 3.807 662	0.328 715 3	0.757 364 4	-4.930 862 7
	5	- 3.017 791 2	0.298 706 3	0.789 083 6	-5.890 263
	6	- 2.459 698 3	0.274 584 9	0.818 078 3	-6.887 254 9
	7	- 2.049 363 4	0.254 705 9	0.844 855 5	-7.918 792
	8	- 1.737 987 6	0.237 995 1	0.869 786 8	-8.982 3642
Co, Rh, Ir	1	-10.524 01	0.532 590 9	0.719 332 4	- 2.745 355 3
	2	- 7.201 687 5	0.455 571 7	0.769 135 1	- 3.669 286 1
	3	- 5.282 337 2	0.400 986 6	0.812 375 8	- 4.650 687 7
	4	- 4.064 588 5	0.359 970 7	0.850 826 6	- 5.682 612 5
	5	- 3.239 144 1	0.327 848 1	0.885 601 9	- 6.759 856 5
	6	- 2.651 374 0	0.301 902 0	0.917 454 2	- 7.878 360 5
	7	- 2.216 579 2	0.280 437 3	0.946 916 5	- 9.034 843 5
	8	- 1.885 018 8	0.262 337 8	0.974 382 4	-10.226 60
	9	- 0.016 258 3	0.246 836 2	1.000 152 0	-11.451 34
Ni, Pd, Pt	0	-15.573 17	0.625 855 9	0.671 266 7	- 2.034 458 7
	1	- 9.779 287 3	0.516 736 5	0.728 709 6	- 2.903 841 3
	2	- 6.789 313 6	0.444 643 6	0.777 180 1	- 3.838 525 0
	3	- 5.028 339 6	0.392 932 1	0.819 471 4	- 4.829 288 3
	4	- 3.896 141 4	0.353 751 3	0.857 205 3	- 5.869 548 6
	5	- 3.121 197 6	0.322 878 9	0.891 418 1	- 6.954 345 6
	6	- 2.565 278 9	0.297 826 1	0.922 814 3	- 8.079 769 0
	7	- 2.151 632 3	0.277 024 3	0.951 898 8	- 9.242 658 5
	8	- 1.834 701 0	0.259 431 4	0.979 046 0	-10.440 39
	9	- 1.585 976 8	0.244 326 4	1.004 541 9	-11.670 74
	10	- 1.386 835 0	0.231 193 9	1.028 611 5	-12.931 81

Table III

Ion		$c_1 \cdot 10^2$	c_2	c_3	$c_4 \cdot 10^2$
Cu, Ag, Au	1	- 9.114 912 5	0.501 981 6	0.737 813 3	- 3.064 349 0
	2	- 6.413 218 5	0.434 331 2	0.785 035 7	- 4.009 505 7
	3	- 4.793 205 3	0.385 259 5	0.826 426 2	- 5.009 424 7
	4	- 3.738 517 2	0.347 786 7	0.863 475 4	- 6.057 870 9
	5	- 3.009 928 9	0.318 088 6	0.897 146 6	- 7.150 094 6
	6	- 2.483 540 8	0.293 881 3	0.928 102 7	- 8.282 342 6
	7	- 2.089 656 4	0.273 710 3	0.956 821 2	- 9.451 559 7
	8	- 1.785 483 4	0.256 601 9	0.983 658 0	-10.655 20
	9	- 1.547 653 1	0.241 878 1	1.008 887 7	-11.891 10
	10	- 1.355 821 3	0.229 050 8	1.032 724 9	-13.157 41
	11	- 1.199 178 2	0.217 759 5	1.055 343 7	-14.452 53
Zn, Cd, Hg	2	- 6.069 166 4	0.424 580 9	0.792 711 7	- 4.182 184 2
	3	- 4.575 065 8	0.377 940 9	0.833 247 2	- 5.191 069 8
	4	- 3.590 785 6	0.342 060 6	0.869 641 0	- 6.247 553 7
	5	- 2.904 830 6	0.313 467 4	0.902 791 3	- 7.347 090 6
	6	- 2.405 863 0	0.290 061 1	0.933 321 9	- 8.486 067 7
	7	- 2.030 468 5	0.270 491 0	0.961 685 0	- 9.661 529 9
	8	- 1.560 995 5	0.227 699 1	0.886 429 8	- 9.751 253 4
	9	- 1.355 163 3	0.214 820 0	0.908 827 1	-10.864 78
	10	- 1.189 322 5	0.203 578 1	0.930 006 2	-12.005 32
	11	- 1.053 542 7	0.193 665 7	0.950 116 0	-13.171 45
	12	- 0.940 828 1	0.184 849 3	0.969 278 8	-14.361 93

Table IV

Overlaps	R_1	R_2	R_3	R_4	R_5
(4s, 2s)	0.691 572	0.569 532	0.448 946	0.339 375	0.246 842
($\varphi(\beta)$, 2s)	0.685 608	0.563 225	0.442 371	0.332 783	0.240 599
($\varphi_a(\alpha)$, 2s)	0.694 817	0.572 630	0.453 004	0.342 389	0.249 691
($\varphi_b(\alpha)$, 2s)	0.695 779	0.573 928	0.453 452	0.343 804	0.250 945
(Φ_a , 2s)	0.691 380	0.569 521	0.449 029	0.339 490	0.246 947
(Φ_b , 2s)	0.691 470	0.569 398	0.448 767	0.339 155	0.246 589
(4s, 2p _z)	0.509 303	0.519 700	0.475 883	0.400 290	0.314 700
($\varphi(\beta)$, 2p _z)	0.511 590	0.522 873	0.477 863	0.400 082	0.302 224
($\varphi_a(\alpha)$, 2p _z)	0.509 955	0.519 396	0.475 123	0.400 364	0.315 692
($\varphi_b(\alpha)$, 2p _z)	0.507 514	0.518 183	0.474 989	0.400 956	0.316 630
(Φ_a , 2p _z)	0.508 230	0.519 651	0.475 691	0.400 340	0.314 856
(Φ_b , 2p _z)	0.509 306	0.520 401	0.476 109	0.400 519	0.314 848
(4s, 3d _{z²})	0.243 243	0.334 104	0.389 547	0.401 638	0.376 484
($\varphi(\beta)$, 3d _{z²})	0.242 788	0.334 573	0.393 877	0.406 061	0.379 546
($\varphi_a(\alpha)$, 3d _{z²})	0.246 518	0.334 970	0.388 692	0.400 130	0.375 268
($\varphi_b(\alpha)$, 3d _{z²})	0.243 412	0.332 070	0.386 544	0.398 922	0.374 900
(Φ_a , 3d _{z²})	0.242 005	0.332 916	0.388 716	0.401 155	0.376 290
(Φ_b , 3d _{z²})	0.243 292	0.334 039	0.389 626	0.401 850	0.376 770

Test of approximations

In order to test the various approximations we have calculated the overlap integrals [1, 2]

$$(4s, 2s); (4s, 2p_z); (4s, 3d_{z^2})$$

exactly and with the approximate functions with SLATER-exponents $\alpha=2.5$; $\alpha'=1.5$ and with the bond lengths:

$$R_1 = 1.734\ 358\ 6\ \text{\AA},$$

$$R_2 = 2.167\ 948\ 3\ \text{\AA},$$

$$R_3 = 2.601\ 538\ 0\ \text{\AA},$$

$$R_4 = 3.035\ 127\ 6\ \text{\AA},$$

$$R_5 = 3.468\ 717\ 3\ \text{\AA}.$$

These bond lengths have been so chosen that in the integrals [3] ($p=3.7$):

$$I(u_1, p) = \frac{(y-x)^{p+1}}{\Gamma(p+1)} \cdot I(p|y-x),$$

$$I(u_2, p) = \frac{(y+x)^{p+1}}{\Gamma(p+1)} \cdot I(p|y+x),$$

the parameter u_1 should have the following values:

$$u_1 = 0.8; 1; 1.2; 1.4; 1.6$$

and u_2 should be: $u_2=4u_1$. With these parameters we get the values for the overlaps summarized in Table IV.

This table shows that the function $\varphi(\beta)$ in itself is already a good enough approximation for 4s and 4p Slater-orbitals. Considering that these orbitals are also approximate-functions for the atomic orbitals we can use $\varphi(\beta)$ instead of Slater-orbitals in molecular orbital calculations.

References

- [1] *Gilde, F. J.*: Acta Phys. et Chem. Szeged 7, 3 (1961).
- [2] *Maráz, V.*: To be published in Acta Phys. et Chem. Szeged 22.
- [3] *Pearson, K.*: Tables of the Incomplete Γ -function, University College, London, 1922.
- [4] *Preuss, H.*: Integraltafeln zur Quantenchemie, Springer, Berlin, I. Bd. 1956; II. Bd. 1957.

**ПРИБЛИЖЕНИЕ ФУНКЦИЙ 4s, 4p ОРБИТАЛЕЙ СЛЕТЕРА ДЛЯ ИОНОВ
ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ ИМЕЮЩИХ ЭЛЕКТРОННУЮ
КОНФИГУРАЦИЮ d^n**

В. Мараз

В работе мы задаем приближение функции 4s, 4p орбиталей Слетера для ионов переходных металлов имеющих электронную конфигурацию d^n .

ПРИМЕНЕНИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ В ЛАЗЕРАХ НА КРАСИТЕЛЯХ

А. Н. РУБИНОВ и В. И. ТОМИН
Институт физики АН БССР, Минск

(Поступило в редакцию 1 сентября 1976 г.)

Проанализирована возможность получения инверсии на электронных уровнях сложных органических молекул путём использования электрохимических реакций в их растворах.

Из измерений мощности ЭХЛ и размеров излучающего объема оценена населенность возбужденного синглетного состояния молекул при электрохемилюминесценции. Предложены способы увеличения населенности возбужденных синглетных уровней при стимулировании процесса акустическим полем и использовании встречных потоков радикалов.

Во второй части работы приведены экспериментальные результаты по электрохимическому управлению свойствами излучения лазеров на красителях с обычной световой накачкой.

Введение

К настоящему времени в развитии перестраиваемых лазеров на красителях и их применений достигнуты значительные успехи. Достаточно полная информация об этом содержится в ряде обзоров [1—3]. Дальнейшее расширение сферы применения ОКГ на красителях связано с возможностями повышения их к. п. д., упрощения конструкции и миниатюризации. Частично эти задачи могут быть решены путем использования электрохимических реакций в активной среде лазера на красителе.

В данной работе рассматриваются возможности получения оптической генерации на синглет-синглетных переходах молекул красителей за счет энергии электрохимических реакций в растворе при стимулировании процесса акустическим полем и использовании встречных потоков радикалов. Кроме того, приводятся экспериментальные результаты по электрохимическому управлению свойствами излучения лазеров на красителях с обычной световой накачкой.

1. Электрохимическое возбуждение молекул в растворах

1. Основные процессы ЭХЛ

В последние годы в литературе широко обсуждается вопрос о перспективах создания лазера с электрохимической накачкой молекул в растворах [4—7].

Как известно [4—5], электрохимическая накачка молекул сопровождается излучением квантов света (электрохемилюминесценция) и наблюдается при

подаче на электроды ячейки с раствором красителя соответствующего биполярного напряжения, создающего анион- (R^-) и катион- (R^+) радикалы (рис. 1). При их рекомбинации возможно образование возбужденных синглетных R^* и триплетных состояний $^3R^*$ молекул, а также синглетных возбужденных

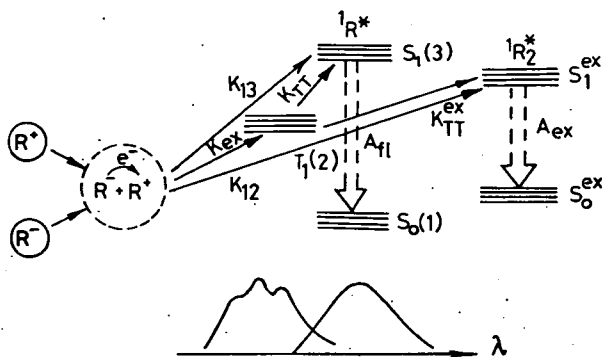


Рис. 1. Схема основных реакций, приводящих к ЭХЛ

R_2^* эксимерного комплекса. Испускание света идет в результате спонтанных переходов из синглетных состояний мономерных и эксимерных молекул. Возбужденные триплетные состояния дают вклад в люминесценцию путем Т—Т аннигиляции.

2. Квантовая эффективность ЭХЛ

В результате исследований ряда авторов [4, 8, 9] найдены растворы, обладающие интенсивной ЭХЛ и подобраны электрические режимы их возбуждения, позволяющие получать максимальную мощность ЭХЛ. Простейшей системой с интенсивной ЭХЛ в синей области спектра является раствор 9,10-дифенилантрацена (ДФА) в диметилформаиде (ДМФ), а в зеленой области — некоторые производные стирилпиразолинов.

На эксперименте для большинства систем квантовая эффективность лежит в пределах 1%. Лишь в работе [8] приводятся более высокие цифры, однако, как отмечается самими авторами, они используют ряд допущений при учете перепоглощения и отражения света ЭХЛ от рабочего электрода.

На наш взгляд, низкий выход ЭХЛ связан со спецификой протекания реакции переноса электрона между радикалами. Эта реакция, в основном, идет на малых расстояниях ~нескольких ангстрем. За время жизни возбужденного синглетного состояния $\sim 10^{-8}$ сек, возбужденная R^* и невозбужденная R молекулы не успевают удалиться друг от друга, в результате чего существует многократный перенос энергии возбуждения по их синглетным состояниям, так как константа переноса для малых расстояний довольно велика. Каждый акт переноса сопровождается потерями энергии, аналогичными тем, что приводят к концентрационному тушению фотолюминесценции. Это, в конечном итоге, приводит к резкому уменьшению квантовой эффективности системы.

3. Населенности возбужденных синглетных состояний

В традиционном варианте возбуждение ЭХЛ осуществляется в весьма тонком слое раствора, находящемся вблизи рабочего электрода. Для хорошо люминесцирующих молекул с сечением вынужденного излучения 10^{-16} см^2 коэффициент усиления ($\sim 0,01 \text{ см}^{-1}$), достаточный для возникновения генерации, как известно [1—3], создается при концентрациях молекул 10^{14} см^{-3} в возбужденном электронном состоянии. Оценки показывают, что такие концентрации возбужденных молекул могут быть получены, если достигаемые на эксперименте мощности ЭХЛ (несколько мВт на 1 см^2 поверхности электрода [8]) будут излучаться тонкими слоями с поперечными размерами $\Delta x \sim 10^{-5} - 10^{-6} \text{ см}$. Точных измерений Δx до сих пор не производилось, однако по расчетам [5] и нашим измерениям с помощью микроскопа можно заключить, что Δx не превышает 10^{-4} см . Таким образом, уже сейчас в тонкой области вблизи рабочего электрода ячейки достигаются концентрации молекул в возбужденном электронном состоянии по крайней мере 10^{12} см^{-3} . Вероятно эта цифра будет повышена еще на порядок чисто химическим путем.

4. Стимулирование ЭХЛ ультразвуком

Для повышения эффективности ЭХЛ при биполярном возбуждении мы предлагаем использовать акустическое поле [10]. На рис. 2 приведено относительное увеличение пиковой интенсивности квазистационарной ЭХЛ раствора ДФА в ДМФ в зависимости от потенциала электродов. Как видно из рисунка, акустическое поле может существенно увеличивать мощность ЭХЛ и, следовательно, населенность возбужденного синглетного состояния R^* .

Рост мощности ЭХЛ в акустическом поле связан с сильным акустическим перемешиванием раствора, которое ведет к увеличению производства ион-радикалов на электродах, изменению энергии реакции переноса электрона вследствие изменения редокс-потенциалов, а также к удалению продуктов разложения из зоны ЭХЛ.

5. ЭХЛ на встречных потоках радикалов

Акустическое стимулирование ЭХЛ позволит, по-видимому, увеличить населенность R^* до 10^{13} см^{-3} . К сожалению, при накачке биполярными импульсами возбужденные синглетные молекулы сосредоточены в чрезвычайно малой зоне 10^{-4} см . Расширение этой зоны можно получить, если увеличить пространство, в котором распределены реагирующие ион-радикалы. С этой целью, а также для одновременного

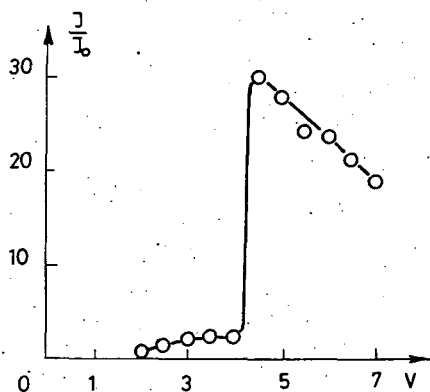


Рис. 2. Относительное увеличение интенсивности ЭХЛ, облученного ультразвуком раствора рубрена в зависимости от амплитуды импульсов напряжения на электродах ячейки (интенсивность ультразвукового поля $\sim 10^{-2} \text{ Вт/см}^2$).

увеличения интенсивности ЭХЛ, мы предложили использовать встречные потоки ион-радикалов [11]. Количественное описание реакций, изображенных на рис. 1 с учетом встречного движения ион-радикалов в области между бесконечными электродами, отражает система нелинейных дифференциальных уравнений в частных производных второго порядка

$$\partial R^- / \partial t = D_1 (\partial^2 R / \partial x^2) - k_R R^- R^+ + V_1 (\partial R^- / \partial x), \quad (1)$$

$$(\partial R^+ / \partial t) = D_2 (\partial^2 R / \partial x^2) - k_R R^- R^+ - V_2 (\partial R^+ / \partial x), \quad (2)$$

$$(\partial R^* / \partial t) = D^* (\partial^2 R / \partial x^2) + k_3 R^- R^+ + k_{TT} R_T^2 - (A_{31} + P_{32}) R^* \quad (3)$$

$$(\partial R_{ex}^* / \partial x) = D_e (\partial^2 R_{ex} / \partial x^2) + k_e R^- R^+ - P_e R_{ex}^*, \quad (4)$$

$$(\partial R_T / \partial t) = D_T (\partial^2 R / \partial x^2) + k_{12} R^- R^+ + P_{32} R^* - P_{21} R_T, \quad (5)$$

$$(\partial R / \partial t) = D (\partial^2 R / \partial x^2) + k_R R^- R^+ + A_{31} R^* + k_{TT} R_T, \quad (6)$$

где R^- , R^+ , R^* , R_{ex}^* , R_T и R — концентрации, а D_1 , D_2 , D_x , D_e , D_1 и D — коэффициенты диффузии для анион-радикалов, катион-радикалов, возбужденных синглетных молекул, эксимеров, триплетных и нейтральных молекул соответственно, V_1 и V_2 — скорости движения ион-радикалов в силовом поле между электродами. Решениями системы (1)–(6) являются функции $R^-(x, t)$, $R^+(x, t)$, $R_{ex}^*(x, t)$, $R_T(x, t)$, $R^*(x, t)$ и $R(x, t)$, которые будут удовлетворять приведенным уравнениям при соответствующим образом выбранных начальных и граничных условиях. В качестве начальных условий ($t=0$) естественно выбрать

$$R(x) = N; R^-(x) = R^+(x) = R^*(x) = R_{ex}^*(x) = R_T(x) = 0, \quad (7)$$

т. е. при $t=0$ в растворе находятся только нейтральные молекулы. Граничными условиями для определяемых функций будут

$$x = l + \delta, R^* = R_{ex}^* = R_T = R^- = 0, \quad \left| \quad x = l - \delta, R^* = R_{ex}^* = R_T = R^+ = 0, \quad (8) \right.$$

$$(\partial R / \partial x) = \frac{2N}{l} \exp \left(-\frac{\pi^2 D t}{4l^2} \right), \quad \left| \quad (\partial R / \partial x) = -\left(\frac{2N}{l} \right) \exp \left(-\frac{\pi^2 D t}{4l^2} \right), \quad (9) \right.$$

$$D(\partial R^+ / \partial x) + v R^+ = D(\partial R / \partial x), \quad \left| \quad D(\partial R^- / \partial x) - v R^- = D(\partial R / \partial x). \quad (10) \right.$$

Условия (8) очевидны из физических соображений. Величина δ связана с тем, что из-за конечных размеров центр молекулы отражается от плоскости, параллельной границе и отстоящей от нее на расстояние δ . Поэтому и решение системы уравнений ищется в области $[-l + \delta, +l - \delta]$. Выражение (9) является решением на соответствующей границе уравнения (6) с учетом (7) при начальном условии $t=0$; $R(x)=N$. Уравнение (10) — это типичное условие отражения, учитывающее изменение заряда молекулы после взаимодействия с заряженным электродом.

Эта система описывает происходящие при пропускании электрического тока через раствор диффузионные, рекомбинационные, излучательные и безызлучательные процессы, а также переносной поток ион-радикалов в силовом поле. Решение системы (1)–(6) при указанных начальных и граничных условиях позволит получить распределение, величины и кинетику населенностей всех исходных, промежуточных и конечных продуктов, приведенных на рис. 1 реакций, а также их зависимость от режима возбуждения.

Аналитическое решение подобных систем в общем виде получить не удастся из-за их сложности. Мы выполнили численное интегрирование системы (1)–(6), предполагая неизменность концентрации нейтральных молекул в зазоре между электродами $R(x)=R$ и считая диффузионные члены малыми по сравнению с другими слагаемыми в правых частях уравнений. Первое предположение выполняется при прокачке раствора вдоль электродов, второе следует из приближенной оценки величин слагаемых уравнений системы, так как диффузионные члены на 4–6 порядков меньше остальных. Система уравнений (1)–(6) с соответствующими граничными и начальными условиями с учетом сделанных упрощений решена на ЭВМ «Минск–32» для следующих значений параметров:

$\frac{k_{13}}{k_R}=10^{-2}$, $\frac{k_e}{k_1^R}=10^{-2}$, $k_{12}=k_R-k_{13}-k_{1e}$, $k_R=3 \cdot 10^{-11} \text{ сек}^{-1} \cdot \text{см}^3$, $k_{TT}=10^{-11} \text{ сек}^{-1} \cdot \text{см}^3$, $V_1=V_2=V=0,1-0,02 \text{ см} \cdot \text{сек}^{-1}$, $A_{31}=10^8 \text{ сек}^{-1}$, $l=\frac{1}{3} \cdot 10^{-4} \text{ см}$, $P_{32}=10^7 \text{ сек}^{-1}$, $P_{21}=10^7 \text{ сек}^{-1}$, $N=10^{18} \text{ см}^{-3}$, $\delta=5 \cdot 10^{-8} \text{ см}$, $D=10^{-6} \text{ см}^2 \cdot \text{сек}^{-1}$, $P_{e1}=10^8 \text{ сек}^{-1}$.

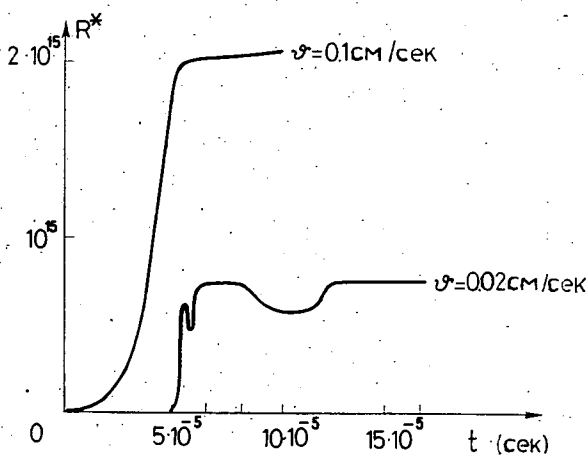


Рис. 3. Населенности возбужденного синглетного состояния R^* на оси системы в различные моменты времени t после включения тока

На рис. 3 приведены величины населенностей возбужденных синглетных состояний в зависимости от времени t . Из этого рисунка видно, что населенность R^* увеличивается, а затем становится практически неизменной. Максимальное значение R^* достигается быстрее при больших скоростях ($t=6 \cdot 10^{-5} \text{ сек}$

для $V=0,02$ см/сек и $t=5 \cdot 10^{-5}$ сек для $V=0,1$ см/сек), а его величина пропорциональна коэффициенту рекомбинации k_R , который, как нетрудно показать, зависит от V следующим образом.

$$k_R = k_D + 6 \cdot 10^{-10} V, \quad (11)$$

где k_D — чисто диффузная константа рекомбинации. Концентрации возбужденных синглетов $0,75 \cdot 10^{15}$ см $^{-3}$, получаемые при $V=0,02$ см/сек, вполне достаточны для получения генерации света.

Приведенные варианты решения системы уравнений демонстрируют сильное влияние скорости движения ион-радикалов на абсолютное значение концентрации возбужденных синглетов R^* , а также на быстроту выхода решения на стационарный режим.

Таким образом, одним из перспективных путей получения генерации за счет электрохимической накачки является метод встречных потоков ион-радикалов. Такие потоки можно реализовать различными физическими методами.

Следует указать на необходимость поиска новых электрохимических реакций, отличных от получающихся при биполярном возбуждении.

II. Электрохимическое управление излучением лазеров на растворах красителей

1. Физические принципы

Использование электрохимических реакций перспективно не только в качестве источника накачки возбужденных синглетных состояний, но и для управления свойствами лазерного излучения ОКГ на красителях с обычной световой накачкой. Так, в работе [12], с участием одного из авторов [10], уже сообщалось об электрохимическом способе перестройки широкополосных спектров генерации и его реализации в растворе 4-метилумбеллиферона. Этот способ основан на изменении спектральных свойств активной среды при пропускании через нее электрического тока.

При подаче на электроды кюветы с красителем соответствующего напряжения через раствор идет ток, связанный с электрохимическими реакциями на электродах. В результате этого у электродов образуются ионные формы молекул или радикалы, которые затем распространяются в глубь раствора и могут участвовать в различных химических реакциях. Во многих случаях образуются в растворе достаточно высокие концентрации стабильных химических продуктов с иными спектрально-люминесцентными свойствами, чем у нейтральных молекул. Оптическая накачка этих продуктов в резонаторе приведет к генерации вынужденного излучения с другими угловыми, спектральными и энергетическими свойствами.

На эксперименте установлено, что пропускание электрического тока через растворы красителей приводит к образованию хорошо люминесцирующих продуктов в большинстве растворов красителей, имеющих устойчивые ионные формы. К ним относится большинство кумариновых, ксантеновых красителей, некоторые производные антрацена и другие.

2. Свойства генерации

Лазеры на красителях с электрохимическим управлением параметрами излучения обладают рядом ценных преимуществ. Прежде всего, они позволяют с помощью селективных резонаторов получать генерацию вынужденного излучения в более широком (1,5—2 раза) диапазоне спектра. В неселективных резонаторах пропускание электрического тока через активную среду приводит к сильной перестройке широкополосной генерации. На рис. 4 при-



Рис. 4. Спектры генерации эскулина в этаноле, снятые в различные моменты времени после включения напряжения

ведены спектры генерации эскулина в этаноле при электрохимической перестройке. Накачка осуществлялась световыми импульсами азотного лазера мощностью 200 кВт и длительностью $\tau_{1/2} \approx 4 \cdot 10^{-9}$ сек. Использовалась поперечная геометрия генерации красителя. Размеры активной зоны $1 \times 1 \times 15$ мм. Как видно из рисунка, пропускание электрического тока через раствор эскулина в течение длительного времени вызывало перестройку спектра генерации на 35 нм от 430 нм до 465 нм. Промежуточные положения спектр генерации занимает при меньших временах пропускания тока. В табл. I приведены характеристики электрохимической перестройки некоторых красителей. В обычных условиях, когда электрохимические реакции контролируются диффузией, время перестройки генерируемого излучения определяется лишь наибольшим размером d активной зоны

$$t = \frac{d^2}{6D}, \quad (12)$$

где D — коэффициент диффузии. Минимальные времена перестройки будут в лазерах с малыми размерами активной зоны. Из выражения (12) следует, что для размеров активной зоны $d \sim 10^{-3}$ см величина t составляет 0,1 сек. Эта величина может быть существенно сокращена при использовании электродов специальной формы, добавлением в раствор индифферентных электролитов и другими способами.

Пропускание электрического тока практически не приводит к увеличению оптической неоднородности лазерного раствора, вследствие чего угловая расходимость излучения в процессе работы слабо изменяется. В некоторых растворах пропускание тока приводит к существенному возрастанию выходной энергии лазерного излучения. Иногда пропускание тока через негенерирующий раствор приводит к возникновению генерации (раствор 4 метилумбеллиферона в ацетоне).

Мы не можем здесь подробнее останавливаться на свойствах лазеров с электрохимической перестройкой. Отметим лишь, что электрохимический

способ обладает весьма ценным свойством обратимости — при переключении полярности напряжения восстанавливаются исходные свойства активной среды.

Приведенные в данной работе результаты показывают, что электрохимические явления уже сейчас могут быть успешно использованы для совершенствования лазеров на красителях.

В заключение авторы выражают свою благодарность В. А. Живнову, И. Ю. Румянцеву и Н. А. Немковичу за помощь в эксперименте.

Литература

- [1] Bass, M., T. F. Deutsch, M. J. Weber: Lasers, vol. 3, M. Dekker Inc., New York, 1971.
- [2] Schäfer, F. P.: Dye-Lasers, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1973.
- [3] Рубинов, А. Н., В. И. Томин: Итоги науки и техники, сер. Радиотехника 9, ВИНТИ (1976).
- [4] Keszthelyi, C. P.: J. Electrochim 120, 39 (1973), Spectr. Lett.: 7, 409 (1974).
- [5] Measures, R. M.: Appl. Opt. 13 1120 (1974), 14, 909 (1975).
- [6] Бых, А. Н., И. Ф. Огороднейчик, Н. Н. Рожницкий, Ю. К. Худенский: Сцинтилляторы и органические люминофоры, Харьков, 1974.
- [7] Томин, В. И., А. Н. Рубинов: Изв. АН СССР, сер. Физическая 39, 2346 (1975).
- [8] Keszthelyi, C. P., N. E. Tokel-Takworyan, A. J. Bard: Anal. Chem. 47, 249 (1975).
- [9] Леонов, В. П., А. Н. Бых, Ю. К. Худенский: ЖПС 22, 837 (1975).
- [10] Живнов, В. А., И. Ю. Румянцев, В. И. Томин, Н. А. Дежгунов, П. П. Прохоренко: Изв. АН БССР, сер. физ.-техн. 212 (1976).
- [11] Томин, В. И.: Материалы Всесоюзной конференции по лазерам на красителях, Минск, 1975.
- [12] Живнов, В. А., М. М. Лойко, Н. А. Немкович, И. Ю. Румянцев, В. И. Томин: Материалы Всесоюзной конференции по лазерам на красителях, Минск, 1975.

THE USE OF ELECTROCHEMICAL REACTIONS IN DYE LASERS

A. N. Rubinov and V. I. Tomin

In the present paper a possibility of population inversion between the electronic states of organic molecules using electrochemical reactions in solutions is analysed. The population of the first singlet excited states is estimated on the basis on the power of electrochemiluminescence (ECL), and the extent of radiative volume. To increase the population of the excited singlet states a stimulation by acoustic field and with help of oncoming flow of radicals is suggested. The second part contains some experimental results of electrochemical control of dye laser properties in case of usual light pumping.

ЭЛЕКТРОХЕМИЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ НЕВОДНЫХ РАСТВОРОВ КРАСИТЕЛЕЙ ПРИ ЭЛЕКТРОЛИЗЕ

В. А. ЖИВНОВ и И. Ю. РУМЯНЦЕВ
Институт физики АН БССР, Минск

(Поступило в редакцию 1 сентября 1976 г.)

Приведены результаты исследований люминесценции растворов красителей при возбуждении постоянным током. Показано, что наиболее вероятным является механизм непосредственного возбуждения молекул прямым электронным ударом. Возбуждающие электроны эмиттируются катодом и ускоряются электрическим полем двойного слоя. Приведены теоретические расчеты, подтверждающие предполагаемый механизм.

Введение

Явление электрохемилюминесценции (ЭХЛ) известно уже более 10 лет и механизм процессов, приводящих к возникновению свечения при биполярном электрическом возбуждении, в основном ясен. Изучены основные реакции, ведущие к ЭХЛ, определен квантовый выход целого ряда систем [1, 2, 3]. Однако, практически отсутствуют работы по исследованию и объяснению ЭХЛ, наблюдающейся при электролизе раствора постоянным током. Очевидно, что возможность ион-радикальной рекомбинации в этом случае невелика из-за отсутствия в приэлектродной области радикала противоположного знака, и для объяснения возникновения свечения требуется самостоятельный механизм.

В данной работе мы провели исследования люминесценции антрацена, 9,10-дифенилантрацена (ДФА), рубрена, родамина 6G, 1,5-дифенил-3-стирил-пиразолина (ДФСП) в режиме постоянного тока.

Эксперимент

Для исследований применялась прямоугольная кварцевая кювета с платиновыми плоскими электродами (5 × 15 мм). Растворителями служили ацетон, N, N-диметилформамид (ДМФ), ацетонитрил, которые чистились по известным методикам [4, 5, 6]. В качестве фоновых электролитов использовались свежепрокаленный LiCl и высушенный при температуре 75 °C перхлорат тетрабутиламмония (ПТБА). Интенсивность свечения регистрировалась запоминающим осциллографом С8—1 с помощью фотоэлемента типа ФЭУ—79.

Результаты

Все исследованные красители, дающие свечение при биполярном электрическом возбуждении, а также родамин 6G, люминесцируют при возбуждении постоянным током. Свечение возникает на катоде в тонком приэлектродном слое. Наблюдение зоны люминесценции в оптическую систему с 130-кратным увеличением не позволило разрешить эту область. Спектр люминесценции

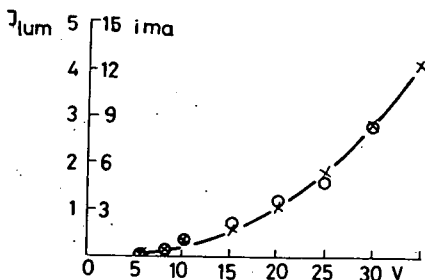


Рис. 1. Зависимость интенсивности свечения (O) и тока (X) от напряжения в растворе антрацена (10^{-3} М) в диметилформамиде с фоновым электролитом ПТБА ($5 \cdot 10^{-2}$ М).

совпадает со спектром излучения, полученным при фотовозбуждении. По мере увеличения напряжения интенсивность свечения возрастает. При напряжениях 10—15 в люминесценцию антрацена (10^{-3} М) в ДМФ с LiCl в качестве фоновых электролита ($5 \cdot 10^{-2}$ М) можно без труда наблюдать при дневном свете. На рис. 1 показаны зависимости электрического тока и интенсивности люминесценции от напряжения на электродах. Эти зависимости носят экспоненциальный характер. Насыщение раствора гелием или кислородом приводит к резкому уменьшению интенсивности свечения. Кислород тушит люминес-

ценцию практически полностью, а гелий на 50—60%. При электролизе раствора, в котором содержится несколько люминофоров (рубрен, ДФСР, антрацен), при низких напряжениях ($\sim 1,5$ в) появляется флуоресценция рубрена. По мере увеличения напряжения спектр свечения сдвигается в сторону коротких волн, т. е. последовательно появляется люминесценция ДФСР и антрацена.

Обсуждение

Механизм возникновения люминесценции при электролизе раствора постоянным током уже не укладывается в рамки модели ионрадикальной аннигиляции. Свечение возникает на катоде сразу после подачи напряжения на электроды, тогда как диффузионные процессы не в состоянии обеспечить столь быструю доставку анионов в зону реакции. Проводившееся обезгаживание раствора исключает вероятность хемилюминесцентной реакции люминофоров с кислородом. Очевидно, нельзя всерьез принимать и возможность радиационного взаимодействия растворенных люминофоров с примесями, так как свечение наблюдается в разных растворителях и интенсивность практически не зависит от степени очистки растворителя, электролита и флуоресцирующего вещества. С другой стороны, результаты экспериментов показывают, что интенсивность света возрастает экспоненциально с возрастанием приложенного напряжения, что интенсивность связана с электропроводностью раствора и что спектры люминесценции типичны для растворенных флуоресцирующих молекул. Эти экспериментальные характеристики сходны по природе с характеристиками электролюминесценции, наблюдаемой в твердых

органических фосфорах и диэлектрических жидкостях. Таким образом вполне вероятно, что флуоресценция, возникающая на катоде при электролизе раствора постоянным током, вызывается возбуждением молекул люминофоров энергетическими электронами.

Элементарные электрохимические акты можно рассматривать как процессы, вызываемые электрическими полями высокой напряженности. Эти поля возникают в результате формирования на границе металла и жидкой среды двойного электрического слоя и достигают значения 10^7 — 10^8 в/см, *т. е.* величины того же порядка, что и внутримолекулярные поля. Следовательно, на аноде с достаточно большой вероятностью может происходить автоионизация молекул деполаризатора, достигших двойного слоя. На катоде электрическое поле такой напряженности приведет к более или менее интенсивной холодной эмиссии электронов из металла. К тому же, за счет сольватации эмиттируемых электронов выигрывается дополнительная энергия [1—3], что приводит к заметному снижению работы выхода по сравнению с вакуумом, и, следовательно, к облегчению процесса холодной эмиссии.

Инжектируемые электроны ускоряются полем двойного слоя и приобретают некоторую энергию. В растворе эта энергия может быть потеряна за счет целого ряда процессов, связанных с взаимодействием с молекулами растворителя, люминофора и ионами электролита. В частности, электроны могут рекомбинировать с положительно заряженными частицами, прилипнуть к молекулам деполаризатора, образуя отрицательные ионы, участвовать в возбуждающих столкновениях с молекулами растворителя или люминофора. В этом случае молекулы поглощают энергию свободных электронов и переходят в высшее электронно-колебательное состояние, приводящее к флуоресценции или диссоциации. При соответствующих условиях электроны могут сольватироваться и уже в сольватированном состоянии вступать в различные реакции.

Разумеется, сделать количественную оценку энергии инжектируемых из металла в раствор электронов трудно. Однако, зная спектры поглощения исследованных нами люминофоров и, следовательно, квантовые значения энергии, необходимой для их возбуждения, можно говорить о присутствии в прикатодном пространстве электронов с энергией порядка нескольких электронвольт. Если в растворе присутствует несколько разных люминофоров, то первыми должны возбуждаться вещества с меньшей энергией поглощения. По мере увеличения напряжения на электродах, инжектируемые электроны будут получать более высокую энергию и спектр свечения смеси должен сдвигаться в синюю область. Такая зависимость и наблюдается на эксперименте.

Насыщение раствора кислородом или гелием приводит к эффективному захвату свободных электронов молекулами кислорода или к уменьшению электронной температуры инжектируемых электронов в результате упругих соударений с молекулами He , *т. е.* к падению интенсивности свечения.

Очевидно, что не все электроны, испущенные катодом, произведут возбуждение электронного уровня молекулы. Для этого нужны электроны с энергией E_0 не меньшей, чем энергия низшего возбужденного состояния люминофоров. Конечно, возбуждение может быть и не прямым: сначала могут возбуждаться молекулы растворителя, от которых энергия возбуждения может быть передана молекулам люминофора. Если обозначить через D вероятность всех процессов, приводящих к испусканию света, то интенсивность люминес-

ценции будет пропорциональна следующему выражению:

$$I = D \cdot n \int_{E_0}^{\infty} \varepsilon(E) dE, \quad (1)$$

где n — равновесная плотность электронов, $\varepsilon(E)$ — функция распределения энергии электронов за пределами двойного слоя.

Очевидно, в стационарном режиме

$$\frac{dn}{dt} = N - \alpha n_0 n - \eta n - \delta n = 0, \quad (2)$$

где N — число электронов, выходящих в раствор в единицу времени с единицы поверхности катода; α — коэффициент рекомбинации электронов с положительными ионами, n_0 — концентрация положительных ионов, η — коэффициент «прилипания» электронов к молекулам жидкости и люминофора с образованием отрицательных ионов и δ — коэффициент, связанный с сольватацией электронов. Отсюда:

$$n = \frac{N}{\alpha n_0 + \eta + \delta} = \frac{N}{P}, \quad (3)$$

N можно определить из уравнения Фаулера-Нордгейма для тока автоэлектронной эмиссии (j):

$$N = \frac{j}{\lambda \cdot x} = \frac{Bx}{\lambda} e^{\left(-\frac{A}{x}\right)}, \quad (4)$$

где λ — удельная проводимость раствора, x — напряженность поля двойного слоя; A и B — константы в уравнении Фаулера-Нордгейма.

Толщину плотной части двойного слоя d можно считать постоянной и заменить x на $\frac{U}{d}$, где U — напряжение на электродах. В качестве функции распределения можно воспользоваться функцией Максвелла. Тогда

$$I = \frac{D \cdot B \cdot \varepsilon \cdot U \cdot e^{-\frac{Ad}{U}}}{\lambda \cdot d \cdot P} \int_{E_0}^{\infty} c \cdot e^{-\frac{E}{kT}} dE, \quad (5)$$

$$I = \text{const} \cdot U \cdot e^{-\left(\frac{G}{U}\right)}, \quad (6)$$

Рис. 2. Зависимость отношения

$\ln \frac{U}{I}$ от $\frac{10}{U}$ (сплошная кривая)

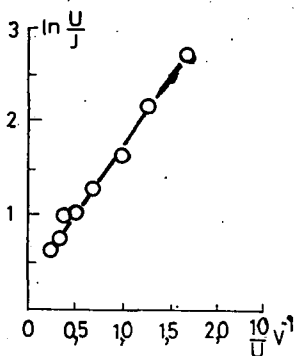
и экспериментальные значения (○) для раствора антрацена (10^{-2} М) в диметилформамиде с фоновым электролитом ПТБА ($5 \cdot 10^{-2}$ М).

т. е.

где

$$\text{const} = \frac{D \cdot B \cdot C}{\lambda \cdot d \cdot P \cdot k \cdot T} e^{-\frac{E_0}{kT}}. \quad (7)$$

Таким образом, если процесс контролируется холодной эмиссией электронов из катода, то зависи-



мость $\ln \left(\frac{U}{I} \right)$ от $\frac{1}{U}$ должна быть линейной. На рис. 2 точками показаны значения, полученные из эксперимента и приведена теоретическая кривая. Налицо удовлетворительное согласие поведения теоретической и экспериментальной зависимостей.

Заключение

Результаты исследований, а также соответствие экспериментальных данных теоретическим расчетам свидетельствуют в пользу механизма катодной эмиссии. Появление свечения люминофоров при электролизе постоянным током, как нам кажется, служит доказательством существования в растворе свободных электронов, обладающих энергией, достаточной для возбуждения электронно-колебательных уровней молекул.

* * *

Авторы благодарят А. Н. Рубинова и В. И. Томина за поддержку и обсуждение работы.

Литература

- [1] Faulkner, L. R., H. Tachikawa, A. J. Bard: J. Am. Chem. Soc. **94**, 691 (1972).
- [2] Keszthelyi, C. P.: J. Electrochem. Soc. **120**, 40 (1973).
- [3] Keszthelyi, C. P., N. E. Tokel-Takworyan, A. J. Bard: Anal. Chem. **47**, 249 (1975).
- [4] Coetzee, J. F., W.-S. Siao: Inorg. Chem. **2**, 14 (1963).
- [5] Thomas, A. B., E. G. Rochow: J. Am. Chem. Soc. **79**, 1843 (1957).
- [6] Coetzee, J. F., G. P. Cunningham, D. K. McGuire, G. R. Padmanabhan: Anal. Chem. **34**, 1139 (1962).

THE ELECTROCHEMILUMINESCENCE OF WATERLESS DYE SOLUTIONS IN ELECTROLYSIS

V. A. Zhivnov and I. Yu. Romyanchev

The results of investigation of direct current excited luminescence of dye solutions are described. It is shown, that direct excitation of molecules by electron collision is most probable. Exciting electrons are emitted by the cathode and accelerated by a double layer electric field. Some theoretical calculations are given to corroborate the assumed mechanism.



ЭФФЕКТИВНЫЙ ЛАЗЕР НА КРАСИТЕЛЯХ С ЛАМПОВОЙ НАКАЧКОЙ

С. С. АНУФРИК, С. П. ЗАБИРКО, И. А. МОРОЗОВ,
В. А. МОСТОВНИКОВ, В. С. МОТКИН, А. Н. РУБИНОВ и А. М. РУСЕЦКИЙ
Институт физики АН БССР, Минск

(Поступило в редакцию 1 сентября 1976 г.)

Описываются исследования, направленные на создание экспериментального образца эффективного перестраиваемого лазера на органических красителях с накачкой стандартными импульсными лампами. Даны основные характеристики созданного лазера и особенности его работы в разных режимах.

Для получения высоких к. п. д. и энергий генерируемого излучения наиболее перспективны лазеры на органических красителях с ламповой накачкой. От ОКГ на красителях с лазерным возбуждением они выгодно отличаются отсутствием многоступенчатого процесса преобразования световой энергии и простотой конструкции. С точки зрения возможностей внедрения в производство, на наш взгляд наиболее целесообразны такие схемы лазеров, в которых применены серийные элементы, в том числе стандартные трубчатые импульсные лампы.

Целью нашей работы было проведение исследований, направленных на создание экспериментального образца эффективного перестраиваемого лазера на органических красителях с накачкой стандартными импульсными лампами, который может быть положен в основу при разработке промышленных образцов. В этой статье описывается разработанный нами экспериментальный образец ОКГ «Самоцвет», имеющий следующие основные характеристики:

- спектральная область работы с плавной перестройкой в диапазоне 440...750 нм;
- энергия генерации при полуширине спектра 10 нм до 7 дж;
- энергия генерации при полуширине спектра не более 0,8 нм до 2 дж;
- энергия генерации при полуширине спектра не более 0,01 нм до 0,5 дж;
- длительность импульсов излучения 3...10 мкс;
- интервал между импульсами 2...3 мин.

Конструкция прибора блочная, узлы и элементы прибора максимально унифицированы. Внешний вид ОКГ «Самоцвет» с блоком питания и управления приведен на рис. 1.

Блок управления / выполнен автономным и позволяет осуществлять дистанционное управление и контроль за режимом работы лазера.

Блок питания прибора 2 состоит из конденсаторной батареи емкостью $C=10$ мкф (два конденсатора КМК — 25×5 , $L=40$ нГ), на которой непосредственно размещается высоковольтный выпрямитель, собранный по схеме преобразования напряжения. Применение такой схемы позволило значительно

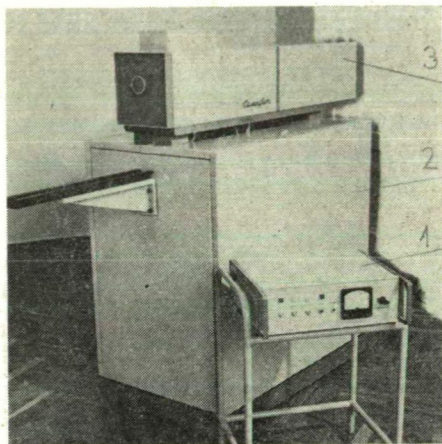


Рис. 1. Внешний вид ОКГ «Самоцвет» 1 — блок управления; 2 — блок питания; 3 — лазерная головка

уменьшить габариты и вес выпрямительного устройства. Для коммутации разряда рабочей батареи используется металлокерамический азотный разрядник Р—41.

Разрядный контур ОКГ обеспечивает получение периодического разряда с большой скоростью затухания тока. Для уменьшения индуктивности разрядного контура в лазерной головке использован токопровод коаксиальной конструкции; соединение элементов контура выполнено шинами минимальной длины. Расчетная величина индуктивности разрядного контура составляет 250 нГ, а добротность $Q \sim 1,4$. Длительность импульса накачки по уровню 0,35 составляет 10 мкс при крутизне переднего фронта 2,5 мкс. Максимальная энергия разряда равна 2 кДж.

Лазерная головка ОКГ 3 состоит из двух субблоков: непосредственно лазерной головки I (рис. 2), включающей в себя кювету с активным раствором 4, две импульсные лампы 3 типа ИФП—5000, отражатель 5, стопу 1 и призму 6, и селективного резонатора II, содержащего блочные на оптическом контакте

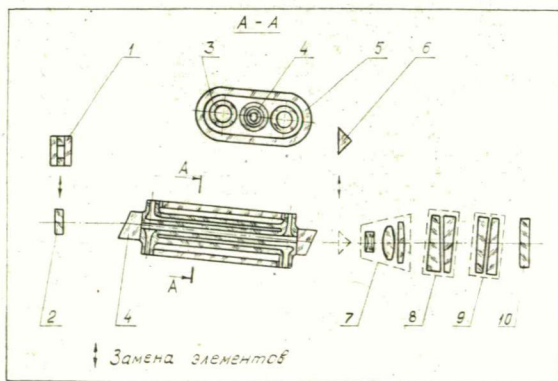


Рис. 2. Оптическая схема ОКГ «Самоцвет» 1 — стоп; 2 — полупрозрачное зеркало; 3 — импульсная лампа; 4 — кювета; 5 — отражатель; 6 — призма ПВО; 7 — телескоп; 8, 9 — интерферометры Фабри-Перо; 10 — «глухое» зеркало

[1] интерферометры Фабри-Перо 8, 9, телескоп 7 и «глухое» зеркало 10. На рис. 3 приведен внешний вид головки ОКГ «Самоцвет» с элементами селективного резонатора.

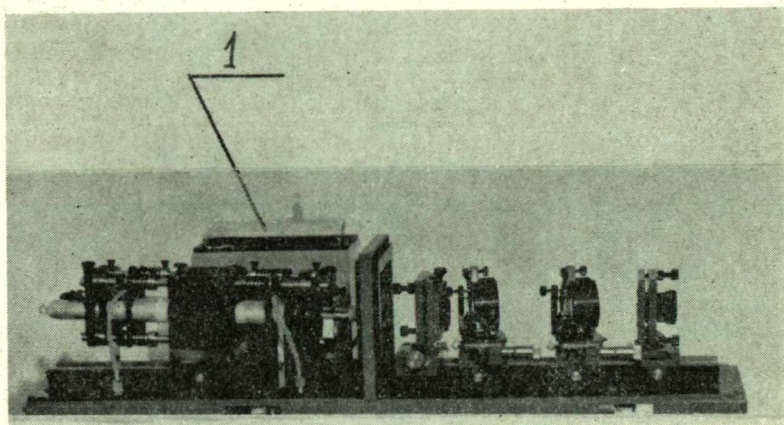


Рис. 3. Внешний вид лазерной головки ОКГ «Самоцвет» с элементами селективного резонатора. 1 — сосуд для красителя.

Кварцевая кювета 4 с внутренним диаметром 8 мм и длиной 270 мм выполнена с двойными стенками и клиновыми окошками. Клиновые окошки предусматривают устранение паразитной генерации от наружных поверхностей окошек.

Кювета и импульсные лампы помещены в овальный керсировый отражатель 5. Достоинством керсировой керамики является очень высокий коэффициент отражения в широкой спектральной области (95%) и большая световая стойкость, обеспечивающая эффективную и продолжительную работу осветителя.

Раствор красителя из общей емкости 1 (рис. 3) поступает по силиконовой трубке во внутренний канал кюветы и затем, после вспышки, автоматически сливается дозатором в приемный бачок. Такая система замены красителя чрезвычайно проста и выгодно отличается от системы прокачки с замкнутым контуром хорошей воспроизводимостью и стабильностью энергетических и спектральных характеристик генерации, а также не требует больших объемов активного раствора. Обработанный раствор красителя можно использовать повторно, при этом выходная энергия генерации уменьшается не более, чем в 1,5 раза. По наружному каналу кюветы непрерывно прокачивается жидкостный фильтр (дистиллированная вода или раствор сернокислого натрия), который отсекает жесткий ультрафиолет ламп накачки и в значительной мере препятствует фотораспаду активного раствора. Кроме того, непрерывная прокачка фильтра способствует быстрой температурной стабилизации активной среды. Блок прокачки жидкостного фильтра выполнен в виде легкоъемного узла и состоит из роликового насоса, электромагнитного дозатора и приемного бачка для отработанного раствора и расположен в каркасе блока питания 2.

Конструкция и оптическая схема прибора обеспечивает три режима работы (А, Б, В), причем настройка на нужный режим работы производится оперативно и не нарушает юстировку оптической системы в целом.

В режиме А селективные элементы в резонаторе отсутствуют, база резонатора ОКГ минимальна и равна 28 см. Сам резонатор образован призмой полного внутреннего отражения (ПВО) 6 и стопой 1 (рис. 2).

Таблица I

Энергетические и спектральные характеристики ОКГ «Самоцвет» с неселективным резонатором при энергии накачки 1800 Дж

№ (п/п)	Название красителя, растворитель	Концентрация, (г/л)	Порог генерации, (Дж)	Энергия генерации (Дж)	Спектр генерации, (нм)
1.	7-ацетокси-4-метилкумарин, этанол + КОН	0,1 0,2	360	1,8	450—463
2.	Эскулин, этанол + КОН	0,14 0,2	300	3,0	462—473
3.	7-ацетокси-3,4-диметилкумарин, этанол + КОН	0,1 0,2	300	2,5	466—480
4.	7-ацетокси-3-фенилкумарин, этанол + КОН	0,085 0,2	350	2,5	480—495
5.	3-аминофталимид, этанол	0,3	—	0,3	499—510
6.	3-амино-N-метилфталимид, этанол	0,3	—	0,5	510—520
7.	3,6-диамино-N-метилфталимид, диоксан	0,3	—	0,4	540—556
8.	Незамещенный родамин, этанол	0,037	150	1,6	560—573
9.	Родамин Ж, этанол	0,04	50	7,0	580—594
10.	Родамин В, этанол	0,043	130	2,7	600—618
11.	Родамин 3В; этанол	0,045	100	3,6	620—635
12.	Родамин 101, этанол	0,04	400	1,0	639—650
13.	Крезил-фиолет, этанол	0,05	250	2,6	660—685
14.	Нильский голубой, этанол	0,05	—	0,8	700—720

Энергетические и спектральные характеристики излучения ОКГ «Самоцвет» для неселективного резонатора приведены в таблице I. Здесь указаны оптимальная концентрация красителя, порог, энергия и спектральная область генерации. Из таблицы видно, что спектральный диапазон 450—720 нм перекрывается 14 красителями различных классов (кумарины, фталимиды, родамины, оксазины).

Указанные соединения были выбраны из большого числа красителей как наиболее эффективные, обеспечивающие получение в данной области спектра импульсов генерации с энергией от 0,3 до 7 Дж при выходной мощности 0,1—0,7 Мвт. Угловая расходимость генерируемого излучения составляет при этом 20—30°.

Сравнение генерационной эффективности данных соединений в различных растворителях показало, что наиболее приемлемым является этанол. Как правило, в этаноле красители хорошо растворяются, люминесцируют и генерируют, он дешевле и менее токсичен по сравнению с другими органическими растворителями.

Исключение составляет 3,6-диамино-*N*-метилфталимид, для которого в качестве растворителя выбран диоксан, обеспечивающий при сравнимой с этанольным раствором генерационной эффективности расположение спектра генерации в более коротковолновой области (540—556 нм).

В случае режима Б резонатор включает один блочный интерферометр с базой 3 мкм и телескоп с увеличением $3\times$. В данном режиме поворотом интерферометра осуществляется плавная перестройка спектра генерации шириной 5—8 Å практически во всей видимой области при максимальной выходной энергии генерации до 2 Дж (родамин Ж). Средняя пиковая мощность генерации в этом режиме равна 200 кВт.

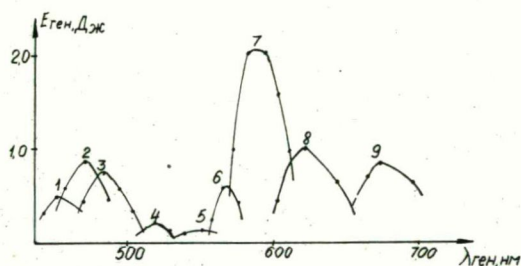


Рис. 4.

а) зависимость энергии генерации от положения спектра при перестройке интерферометром Фабри-Перо с базой 3 мкм (режим Б) для 7-окси-4-метулкимарина (1), эскулина (2), 7-ацетокси-3-фенилкумарина, 3,6-диамино-*N*-метилфталимида (5), незамещенного родамина (6), родамина Ж (7), родамина 3В (8), крезилфиолета (9).

б) перестройка спектра генерации родамина Ж.

Зависимость энергии генерации от положения спектра при перестройке для наиболее эффективных красителей в указанном режиме приведена на рис. 4а. Здесь же (рис. 4б) приведен пример перестройки спектра генерации родамина Ж.

Малая энергия генерации в спектральном диапазоне 500—550 нм связана с отсутствием эффективных красителей для данной области спектра. Следует, однако, отметить, что при перестройке лазера по спектру мощность излучения изменяется значительно слабее, чем энергия, в связи с тем, что уменьшение энергии генерации сопровождается сокращением длительности импульса.

С целью дальнейшего сужения спектра генерации в рассматриваемый селективный резонатор помещается дополнительно еще один интерферометр Фабри-Перо блочной конструкции с базой 100—150 мкм. (Режим В). При такой базе эталона расстояние между максимумами пропускания $\left(\Delta\lambda = \frac{\lambda^2}{2h}\right)$ больше начальной ширины спектра генерируемого излучения ($\delta\lambda = 5-8 \text{ \AA}$), что необходимо для получения одной узкой линии генерации. Использование дисперсионного резонатора с двумя интерферометрами Фабри-Перо позволило получить спектральную линию генерации шириной $(1-4) \cdot 10^{-2} \text{ \AA}$.

При соблюдении оптимальных условий для родамина Ж получена линия генерации $0,015 \text{ \AA}$ при выходной энергии 0,3 Дж, что соответствует спектральной плотности излучения 200 Дж/нм.

Перестройка узкой линии генерации в широких пределах осуществляется поворотом обоих интерферометров. Для примера на рис. 5а показана плавная перестройка узкой линии генерации родамина Ж при повороте интерферометра с большей базой. Интерференционная картина генерируемой линии приведена на рис. 5б.

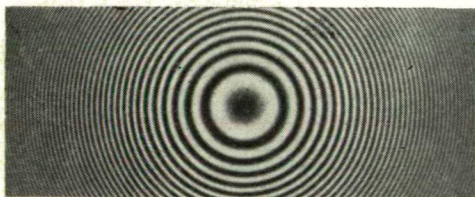
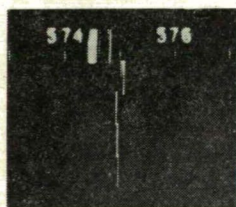


Рис. 5.

- а) Плавная перестройка узкой линии генерации родамина Ж при повороте интерферометра с базой $h = 100 \text{ мкм}$;
 б) интерферограмма линии генерации родамина Ж.

В процессе разработки прибора существенное внимание уделялось повышению надежности работы элементов и узлов лазера и обеспечению стабильности его характеристик, в том числе детально были исследованы различные схемы и элементы конструкции резонатора ОКГ. Исследования по оптимизации параметров неселективного резонатора показали, что использование стопы и призмы ПВО в качестве отражателей оказывается более приемлемым, чем зеркал с диэлектрическим покрытием. Так, в номинальном режиме работы лазера ($E_{\text{ген}} = 6-7 \text{ Дж}$, родамин Ж) уже через несколько вспышек наблюдаются

следы разрушения диэлектрических покрытий как на «глухом», так и на выходном зеркале. Первоначально разрушение наблюдается в отдельных точках зеркал, что может быть связано с явлением самофокусировки лазерного излучения, с оптической неоднородностью активной среды, приводящей к возникновению генерации в отдельных нитях и, наконец, с неоднородностью диэлектрических покрытий. «Выгорание» отражающего покрытия сопровождается падением генерационной эффективности лазера, приводит к резкому уменьшению срока службы и невоспроизводимости его параметров.

Применение стопы и призмы в резонаторе ОКГ позволяет не только избежать этих недостатков, но и обеспечивает нужный коэффициент отражения практически во всей спектральной области работы прибора.

С целью получения узких спектральных линий генерации при обеспечении максимальной выходной энергии и спектральной плотности излучения исследовались различные схемы дисперсионных резонаторов. В экспериментах использовались плоская (1200 штр/мм, коэффициент отражения в первом левом порядке $R=70\%$) и сферическая (1200 штр/мм, $R=70\%$, радиус кривизны $r=50$ см) дифракционные решетки.

Коэффициент отражения выходного зеркала резонатора равнялся 50%. С целью предотвращения выгорания решетки, более полного использования ее поверхности и уменьшения угловой расходимости генерируемого излучения в резонатор лазера помещался трех или пятикратный телескоп.

Исследования показали, что значительное сужение спектра генерации в резонаторе с дифракционной решеткой (от 60 до 4 Å) может быть получено только при близких к пороговым уровням накачки или при больших базах резонатора (>150 см). При малых базах резонатора и больших превышениях накачки над порогом заметного сужения спектра генерации не наблюдается, а при наличии в резонаторе ОКГ телескопа ширина спектра генерации даже возрастает. Введение дополнительно в резонатор дисперсионной призмы не привело к заметному сужению спектра. По нашему мнению, объяснить данные результаты можно следующим образом. Сужение спектра генерации в селективном резонаторе с дифракционной решеткой происходит за счет разложения лучей, соответствующих различным длинам волн, по разным направлениям к оси резонатора. При этом ширина генерируемого спектра будет определяться как дисперсией дифракционной решетки, так и критичностью пороговых условий генерации по отношению к направлению лучей в резонаторе. Чем меньше угловой интервал, для которого выполняются условия генерации, тем меньше ширина спектра генерируемого излучения.

В случае сильных термооптических искажений раствора лучи, проходящие через разные области активной среды, отклоняются под разными углами к оси резонатора. В условиях резонатора с плоскими зеркалами это приводит к росту краевых потерь генерации. Использование дифракционной решетки, однако, уменьшает критичность условий генерации к углу распространения излучения, так как для каждого угла падения на дифракционную решетку находится такая длина волны, для которой дифракционное отражение от решетки происходит строго в обратном направлении. Таким образом, после отражения от решетки луч света попадает в ту же область раствора, из которой он вышел и, следовательно, его путь в резонаторе оказывается замкнутым. Это обстоятельство приводит к увеличению угловой расходимости генерируе-

мого излучения и делает применение дифракционных решеток в лазерах такого типа неэффективными.

Гораздо более эффективным оказался селективный резонатор с интерферометром Фабри-Перо. В отличие от дифракционной решетки интерферометр не увеличивает угловую расходимость излучения лазера, а напротив, приводит к угловой селекции генерации, что благоприятствует его использованию в качестве селективного элемента. При наличии интерферометра Фабри-Перо в резонаторе ОКГ генерация может происходить на частотах, соответствующих спектральному положению максимумов пропускания интерферометра. Спектральная ширина линии генерации определяется спектральной шириной максимумов пропускания, которая зависит от коэффициентов отражения пластин и базы интерферометра [2].

Как уже отмечалось, нами использовался блочный интерферометр Фабри-Перо [1] с коэффициентами отражения пластин $R=80\%$ и базой $h=3$ мкм. Расстояние между зеркалами резонатора равнялось 60 см. Для уменьшения угловой расходимости падающего на интерферометр излучения, а также для предотвращения разрушения диэлектрических покрытий эталона и «глухого» зеркала в резонатор ОКГ помещался трехкратный телескоп. Телескоп настраивался таким образом, чтобы обеспечить минимальную угловую расходимость генерации. При этом в неселективном резонаторе ширина спектра излучения значительно уменьшалась, а энергия возрастала. Например, в случае используемого нами лазера энергия генерации ($E_{\text{ген}}=1,5$ Дж, ширина спектра $\delta\lambda_{\text{ген}}=200$ Å, этанольный раствор родамина Ж) введение в резонатор телескопа привело к увеличению энергии генерации в два раза, сужению спектра до 80 Å и к уменьшению угловой расходимости в 1,5 раза. Исследования показали, что внесение в резонатор лазера одного интерферометра Фабри-Перо с базой 3 мкм в присутствии телескопа (режим Б) позволяет значительно (от 80 до 5—8 Å) сузить спектр генерации при энергетических потерях не более 30—40%.

Исследования и испытания двух экспериментальных образцов ОКГ «Самоцвет» показали его достаточно высокую надежность, стабильность характеристик и удобство в эксплуатации. Каждый из экспериментальных образцов наработал в процессе испытаний более 2 тыс. вспышек при различных режимах. В случае работы в одном и том же режиме в течение 150...200 вспышек юстировки оптических элементов, как правило, не требовалось.

В приборе применяются серийные импульсные лампы ИФП—5000, которые являются наименее долговечными элементами прибора. При предельных энергиях разряда около 2000 Дж необходима замена ламп через 150...200 вспышек. При замене с такой периодичностью у нас в процессе испытаний не наблюдалось ни одного взрыва ламп. В случае использования ламп ИФП-5000 с начальным давлением ксенона 50 мм рт. ст. их долговечность возрастает в 2,5...3 раза. Светоотдача ламп при давлении ксенона практически не отличается от светоотдачи стандартных импульсных ламп (с давлением 300 мм рт. ст.), что подтверждается также результатами работы [3].

Экспериментальный ОКГ «Самоцвет» может быть взят за основу при разработке промышленных образцов перестраиваемых лазеров на красителях, которые могут быть применены для разделения изотопов, получения сверхчистых веществ, зондирования атмосферы, медицинских целей и в целом ряде других областей науки и техники.

Литература

- [1] Ануфрик, С. С., А. С. Киреев, И. А. Морозов, Е. В. Панько, Н. В. Стриженко, С. Д. Тушина, В. С. Моткин: ЖПС 25, 557 (1976).
- [2] Королев, Ф. А.: Теоретическая оптика, Изд. «Высшая школа», Москва, 1966.
- [3] Басов, Ю. Г., С. А. Болдырев, Д. Н. Токарев: ЖПС 34, 419 (1976).

A HIGH EFFICIENCY FLASHLAMP PUMPED DYE LASER

*S. S. Anufrik, S. P. Zabirko, I. A. Morozov, V. A. Mostovnikov,
V. S. Motkin, A. N. Rubinov and A. M. Rusetzki*

In the present paper investigations are described to find an experimental model of the high efficiency tunable dye laser, pumped by commercial flashlamps. The fundamental parameters of a realised dye laser and its properties under different conditions are given.

EMISSION SPECTRA OF Mn^{2+} IN BORATE GLASSES

By

T. SZÖRÉNYI and K. SZANKA

Institute of Experimental Physics, Attila József University, Szeged

(Received September 1, 1976)

Strong dependence on exciting wavelength of the emission spectra was found in Mn^{2+} activated borate glasses. It seems that the phenomenon is to be explained by the loose network structure characteristic for glasses in general which enables the Mn^{2+} ions to form exchange coupled pairs and/or groupings.

Recently we gave an account of our observations concerning marked changes in the quantum distribution of Mn^{2+} emission, with changing wavelength of excitation, in metaphosphate glasses [1, 2, 3]. To clear up whether this dependence is due to special structural properties of the phosphate host glasses or to the manganese ions, the experiment was repeated using another host glass containing different amounts of manganese.

Experimental

The glasses of 15 wt% Na_2O —85 wt% B_2O_3 composition were prepared from $Na_2CO_3 \cdot 10 H_2O$ and H_3BO_3 of reagent grade. 0,05—5,0 wt% manganese was added to the batch in the form of manganous acetate. After drying at 110 °C for 24 h the charges were melted in a gas furnace; slowly heated to 1050 °C, the melt being left at that temperature for 2 h and stirred from time to time. The melt was poured in stainless steel moulds of room temperature. Cylindrical samples of 16 mm diameter were cut and polished on both end-surfaces.

The phosphoroscope used for emission measurements has been described in detail elsewhere [2]. All spectra given below were determined by out of phase measurements.

As the results of chemical analysis reproduced the nominal manganese content within a 15% of error, the latter is given in the following to characterize the glasses.

Results and discussion

Emission spectra of glasses containing 0,5; 1 and 2 wt% manganese were measured at room temperature and at 100 K using exciting wavelengths from 405 to 620 nm. The most strongly exciting bandwidths were 6 nm. Just as in the case of magnesium and calcium metaphosphate glasses [2, 3], strong dependence on the

exciting wavelength of the emission spectra was found. Fig. 1 summarizes the effects of manganese concentration, temperature and exciting wavelength on the quantum distribution of emission by showing the dependence of the location of emission maxima on these parameters. By increasing the exciting wavelength, the emission

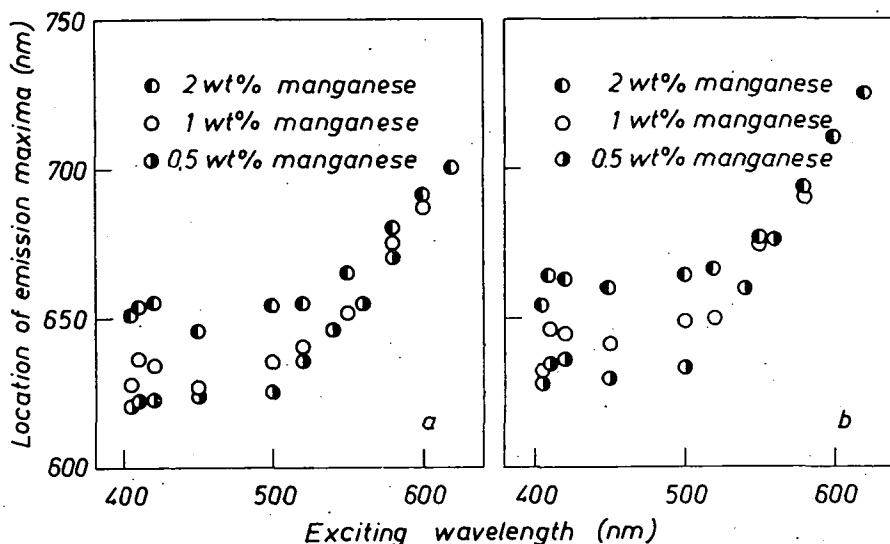


Fig. 1

spectra converge to a limiting spectrum independent of concentration. At room temperature, the maximum of the limiting spectrum is located at about 700 nm (Fig. 1a); close to the value of 725 nm given by GORBATCHEVA and KABAKOVA [4] as the long wave limit of the emission maxima from (phosphate) glasses containing manganese. At 100 K, the emission spectra are more red for all exciting wavelengths than those measured at room temperature; the maximum of the limiting spectrum lies at 725 nm (Fig. 1b)

The fact that the Mn^{2+} emission is dependent on exciting wavelength in borate glasses as well shows that the effect is not to be attributed to special structural properties of phosphate glasses. The phenomenon seems to be explained by the loose network structure characteristic for glasses in general, enabling Mn^{2+} ions to form exchange coupled pairs and/or groupings [5].

References

- [1] Szöllősy, L., T. Szörényi, K. Szanka: *Acta Phys. et Chem. Szeged* **21**, 119 (1975).
- [2] Szörényi, T., L. Szöllősy, K. Szanka: *Phys. Chem. Glasses* **17**, 104 (1976).
- [3] Szalai, J.: diploma work, Szeged (1975).
- [4] Горбатчева, Н. А., А. И. Кабакова: *ЖПС*, **6**, 478 (1967).
- [5] Turner, W. H., J. E. Turner: *J. Am. Ceram. Soc.* **53**, 329 (1970).

ЭМИССИОННЫЕ СПЕКТРЫ БОРАТНЫХ СТЕКОЛ,
АКТИВИРОВАННЫХ Mn^{2+} *Т. Сереньи и К. Санка*

Описана сильная зависимость эмиссионных спектров боратных стекол, активированных Mn^{2+} от длины волны возбуждения. Явление объясняется рыхлой сетчатой структурой, характерной для стекол, которая способствует Mn^{2+} ионам образовывать пары или группы связанные обменными силами.

ВЛИЯНИЕ МАГНИТНОГО ПОЛЯ НА УДАРНУЮ ИОНИЗАЦИЮ В ПОЛУПРОВОДНИКАХ

К. М. ДАТИЕВ, С. М. ПОПОВ, К. Д. БАСИЕВ, В. Г. ГОСТИЕВ
и И. Т. ЦОГОЕВ

Факультет электронной техники, Северо-Кавказский политехнический институт,
Орджоникидзе

(Поступило в редакцию 1 января 1977 г.)

Проведено теоретическое исследование влияния внешнего магнитного поля на ударную ионизацию в полупроводниках. Получены выражения, позволяющие рассчитать коэффициенты ударной ионизации носителей при различных напряженностях магнитного поля. Проведен численный расчет коэффициентов ударной ионизации для германия и кремния от напряженностей взаимноперпендикулярных магнитного и электрического полей.

Последнее десятилетие характеризуется интенсивными исследованиями в области создания твердотельного аналога лампы бегущей волны [1]. Одним из направлений указанных исследований является использование эффектов, возникающих при ударной ионизации в полупроводниках при наличии магнитного поля.

Настоящая работа посвящена теоретическому исследованию влияния внешнего магнитного поля на ударную ионизацию в полупроводниках. Анализ проведен с учетом ряда эффектов, возникающих в полупроводниках при наличии магнитного поля:

1) изменение длины свободного пробега носителей в направлении электрического поля;

2) изменение функции распределения электронов по энергиям;

3) увеличение ширины запрещенной зоны полупроводников.

При анализе были приняты следующие допущения:

а) электроны считаются почти свободными с эффективной скалярной массой m^* и зарядом q ;

б) преобладающими центрами рассеяния носителей заряда полагаются тепловые колебания решетки (что оправдано при комнатных температурах).

И. С учетом пункта «1» вышеперечисленных допущений для электрона на длине свободного пробега справедлива следующая система уравнений

$$\begin{aligned}m^* \frac{d^2 l_x}{dt^2} &= \frac{q v_z H}{c} \\m^* \frac{d^2 l_y}{dt^2} &= 0 \\m^* \frac{d^2 l_z}{dt^2} &= q \left(E - \frac{v_x}{c} H \right)\end{aligned}\quad (1)$$

где: l_x, l_y, l_z — составляющие длины свободного пробега;
 v_x, v_y — составляющие скорости электрона;
 c — скорость света;
 E, H — напряженности электрического и магнитного полей;
 t — время.

При нулевых начальных условиях решение системы уравнений (1), как известно, имеет вид

$$l_x = \frac{cE}{\omega H} (\omega t - \sin \omega t)$$

$$l_z = \frac{cE}{\omega H} (1 - \cos \omega t), \quad (2)$$

откуда величина пробега электрона в направлении E поля равна

$$l_E = \frac{2cE}{\omega H}, \quad (3)$$

где $\omega = \frac{qH}{m^*c}$ — циклотронная частота.

Очевидно, что величина l_E должна удовлетворять следующему выражению

$$l_E \leq l_0, \quad (4)$$

где l_0 — усредненная длина свободного пробега электрона в полупроводнике. Это искусственное введение ограничения l_E объясняется тем, что для ее нахождения были использованы уравнения для свободной частицы (1).

Выражение для коэффициента ударной ионизации $\alpha(E)$ можно записать в виде [2]

$$\alpha(E) = \alpha_0(\mathcal{E}_i, E) \int_{\mathcal{E}_i}^{\infty} F(\mathcal{E}, E) d\mathcal{E}, \quad (5)$$

где:

$$\alpha_0^{-1}(\mathcal{E}_i, E) = l_0(\mathcal{E}_i, E);$$

\mathcal{E}_i — энергия ионизации;

$F(\mathcal{E}, E)$ — функция распределения электронов по энергиям.

После подстановки в (5) функции распределения $F(\mathcal{E}, E)$ из [2] и интегрирования с учетом (3) получим выражение для коэффициента ударной ионизации при наличии магнитного поля:

$$\alpha(E, H) = \frac{\omega H}{2cE} \exp \left[- \frac{3\mathcal{E}_i \hbar \omega_0 \operatorname{th} \frac{\hbar \omega_0}{2kT}}{\left(\frac{2cE^2}{\omega H} \right)^2} \right], \quad (6)$$

где $\hbar \omega_0$ — энергия оптического фонона.

Следует подчеркнуть, что выражение (6) учитывает только изменение длины свободного пробега носителей в направлении электрического поля при наличии магнитного поля.

II. Функцию распределения в E и H полях можно представить в следующем виде [3]

$$F(\mathcal{E}, E, H) = Z^{-1} \exp\left(-\frac{\mathcal{E}}{T_{\text{эфф}}}\right), \quad (7)$$

где: $Z = \sum_{\beta} \exp\left(-\frac{\mathcal{E}_{\beta}}{T_{\text{эфф}}}\right)$ — статистическая сумма; β — индекс суммирования
 $T_{\text{эфф}} = \left[1 + \eta \left(\frac{cE}{SH}\right)^2\right]$ — эффективная температура; η — коэффициент, равный в данном случае $1/3$; S — скорость звука в кристалле.

Отсутствие квантования энергии электрона в магнитном поле (справедливое в данном случае) позволяет в дальнейшем с целью упрощения расчета статистическую сумму заменить интегралом.

После подстановки в (5) выражения (7) и интегрирования получаем

$$\alpha(E, H) = \frac{\omega H}{2cE} \exp\left(-\frac{\mathcal{E}_i}{\lambda T_{\text{эфф}}}\right), \quad (8)$$

где λ — коэффициент, численно равный величине l_E .

III. В магнитном поле выражение для ширины запрещенной зоны полупроводника имеет вид [4]:

$$E_g(H) = E_g + \frac{\hbar\omega}{2}, \quad (9)$$

где E_g — ширина запрещенной зоны при $H=0$.

Аппроксимируя энергию ионизации в виде [5]:

$$\mathcal{E}_i = \frac{3}{2} E_g(H), \quad (10)$$

уравнение баланса энергий при ударной ионизации можно записать в виде

$$qEl_E = \frac{3}{2} \left(E_g + \frac{\hbar\omega}{2}\right) + r_i \hbar\omega_0, \quad (11)$$

где r_i — радиус ионизации.

Тогда выражение для коэффициента ударной ионизации при учете всех вышеуказанных эффектов, возникающих в полупроводниках при наличии магнитного поля, принимает вид

$$\alpha(E, H) = \frac{qE}{\frac{3}{2} \left(E_g + \frac{\hbar\omega}{2}\right) + r_i \hbar\omega_0} \exp\left[-\frac{\frac{3}{2} \left(E_g + \frac{\hbar\omega}{2}\right)}{\lambda T_{\text{эфф}}}\right]. \quad (12)$$

Выражения (6), (8) и (12) позволяют рассчитать значения коэффициентов ударной ионизации при учете различных эффектов, возникающих в полупроводниках при наличии магнитного поля.

На рис. 1 приведены некоторые результаты расчетов для германия и кремния. Там же для сравнения приведены теоретические зависимости коэффициентов ударной ионизации в германии и кремнии от напряженности электрического поля [6, 7].

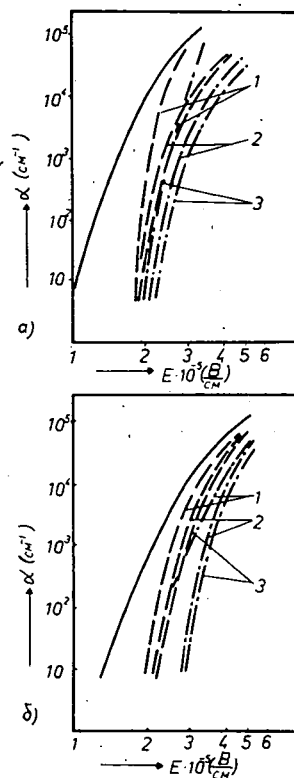


Рис. 1. Зависимость коэффициента ударной ионизации от напряженностей взаимно-перпендикулярных электрического и магнитного полей для германия (а) и кремния (б); — $H=0$ [6, 7]; $H=2 \cdot 10^6$ Э; - · - · - $2,5 \cdot 10^6$ Э; 1, 2, 3 — кривые, рассчитанные по формулам (6), (8) и (12), соответственно.

Анализ полученных результатов показывает, что при напряженностях магнитного поля до 10^5 — 10^6 Э влияние магнитного поля на ударную ионизацию в германии и кремнии при напряженностях электрического поля $(1-5) \cdot 10^5$ В/см пренебрежимо мало. С ростом напряженности магнитного поля в тех же диапазонах электрических полей коэффициенты ударной ионизации в гер-

мании и кремнии уменьшаются. Приведенные графики достаточно полно отражают влияние различных эффектов на ударную ионизацию в полупроводниках при наличии магнитного поля.

В заключение следует отметить, что существует ряд экспериментальных работ, указывающих на изменение напряжения пробоя $p-n$ переходов при напряженностях магнитного поля порядка 10^3-10^4 Э. Но, как справедливо указывают, например, авторы работы [8], это не связано с изменением коэффициентов ударной ионизации в магнитном поле.

Литература

- [1] Трохимук Н. М. и др.: Изв. вузов. Радиоэлектроника, **3**, (1971).
- [2] Тагер А. С., В. М. Вальд-Перлов: Лавинно-пролетные диоды и их применение в технике СВУ. Сов. радио, М. 1968.
- [3] Казаринов Р. Ф., В. Г. Скобов: ЖЭТФ, **42**, 1047 (1962).
- [4] Киреев П. С.: Физика полупроводников, Высшая школа, М. 1969.
- [5] Зи С. М.: Физика полупроводниковых приборов, Энергия, М. 1973.
- [6] Miller S. L.: Phys Rev. **99**, 1243 (1955).
- [7] Lee C. A. et. al.: Phys Rev. **134**, 1761 (1964).
- [8] Анупыльд А. Ю. и др.: Радиотехника и электроника, **XIII**, 6, (1968).

EFFECT OF MAGNETIC FIELDS ON IMPACT IONIZATION IN SEMICONDUCTORS

*K. M. Datiev, S. M. Popov, K. D. Basiev, V. G. Gostiev
and I. T. Coghov*

A theoretical investigation was carried out into the effect of outer magnetic fields on impact ionization. Formulas were found to express how the ionization coefficients of carriers depended on magnetic fields. Calculations were also made for the ionization coefficients of Ge and Si connected with perpendicular electric and magnetic fields.



ВЛИЯНИЕ ГРАНИЧНЫХ СОСТОЯНИЙ НА СТАТИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ ГЕТЕРОПЕРЕХОДА Ge—GaAs В РЕЖИМЕ ПРОБОЯ

К. М. ДАТИЕВ

Факультет электронной техники, Северо-Кавказский политехнический институт,
Орджоникидзе

(Поступило в редакцию 1 января 1977 г.)

Проведено теоретическое исследование влияния плотности граничных состояний ($\pm N_0$) на режим лавинного пробоя гетеропереходов разных типов. Определены критические значения плотности граничных состояний, при которых существенно изменяется характер их влияния на параметры гетеропереходов Ge—GaAs. Показано, что при определенных плотностях граничных состояний гетеропереходы Ge—GaAs имеют более приемлемые статические параметры при создании на их основе лавинно-пролетных диодов, чем гетеропереходы без граничных состояний.

Ранее [1, 2] был рассмотрен лавинный пробой гетеропереходов Ge—GaAs при отсутствии на границе раздела, так называемых, граничных состояний. Однако в реальных гетеропереходах вследствие только расхождения в постоянных решетках на границе раздела гетероперехода могут возникать дефекты, число которых сравнимо с числом граничных состояний на свободных поверхностях материалов [3]. Так для пары Ge—Si число граничных состояний может составлять $6 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}$, а для пары Ge—GaAs — 10^{12} см^{-2} [4]. Следствием наличия граничных состояний на границах раздела могут быть искривления зон в области контакта и, следовательно, изменение распределения электрического поля в области запирающего слоя, повышенная рекомбинация носителей заряда, а также создание условий для туннелирования носителей через границу раздела и т. п.

В настоящей работе рассматривается влияние граничных состояний на параметры гетеропереходов в режиме лавинного пробоя. При этом мы будем рассматривать некоторую гипотетическую модель резкого гетероперехода (для определенности р—п типа) с поверхностной плотностью свободных зарядов на границе раздела ($\pm qN_0$), подчиняющуюся следующим допущениям [1]:

- 1) гетеропереход является плоским;
- 2) рекомбинацией носителей заряда в запирающем слое можно пренебречь по сравнению с их дрейфом из р—п перехода;
- 3) взаимодействие носителей друг с другом мало по сравнению с их взаимодействием с решеткой;

4) коэффициенты ударной ионизации носителей усредняются в виде [5]

$$\alpha = \frac{\alpha_n - \alpha_p}{\ln \frac{\alpha_n}{\alpha_p}} \cong \sqrt{\alpha_n \alpha_p}, \quad (1)$$

где α_n, α_p — коэффициенты ударной ионизации электронов и дырок соответственно; α — усредненный коэффициент ударной ионизации электронов и дырок.

Статические параметры гетеропереходов в режиме пробоя (пробивное напряжение $U_{пр}$ и ее составляющие U_1, U_2 , ширина перехода при пробое δ и ее составляющие L_1, L_2 , вклад каждой из частей гетероперехода Φ_1 и Φ_2 в полное умножение Φ_n , напряженность электрического поля при пробое $E_{пр}$ и др.) могут быть определены из условия лавинного пробоя гетероперехода [1]

$$\int_{-L_1}^0 \alpha_1(E) dx + \int_0^{L_2} \alpha_2(E) dx = 1, \quad (2)$$

где α_1, α_2 — усредненные в соответствии с (1) коэффициенты ударной ионизации электронов и дырок в обоих материалах гетероперехода, соответственно; L_1, L_2 — толщины запирающего слоя по обе стороны от границы раздела гетероперехода.

Как известно, эти параметры определяются распределением электрического поля в области запирающего слоя гетероперехода.

Распределение электрического поля в области запирающего слоя гетероперехода можно определить из решения уравнения Пуассона. Для рассматриваемой модели гетероперехода с плотностью граничных состояний ($\pm qN_0$) граничное условие в соответствии с теоремой Гаусса имеет вид

$$\epsilon_0 [\epsilon_1 E_1(0) - \epsilon_2 E_2(0)] = \pm qN_0, \quad (3)$$

где ϵ_1, ϵ_2 — относительные диэлектрические проницаемости материалов гетероперехода; $E_1(0), E_2(0)$ — напряженности электрического поля в материалах на границе раздела; q — заряд электрона.

Решение уравнения Пуассона для резкого гетероперехода с учетом (3) позволяет получить выражение для распределения электрического поля в таком же виде, как и при отсутствии граничных состояний [1].

Так для р-области при $-L_1 \leq x \leq 0$

$$E_1(x) = E_{\max 1} \left(1 + \frac{x}{L_1} \right), \quad (4)$$

$$E_{\max 1} = \frac{qN_1 L_1}{\epsilon_0 \epsilon_1}; \quad (5)$$

для п-области при $0 \leq x \leq L_2$

$$E_2(x) = E_{\max 2} \left(1 - \frac{x}{L_2} \right), \quad (6)$$

$$E_{\max 2} = \frac{qN_2 L_2}{\epsilon_0 \epsilon_2}, \quad (7)$$

где ϵ_0 — диэлектрическая проницаемость вакуума; N_1, N_2 — концентрации атомов примесей по обе стороны от границы раздела.

Однако, при этом границы запирающего слоя L_1 и L_2 определяются из следующих квадратных уравнений:

$$L_1^2 \left(\frac{\epsilon_1 N_1^2 + \epsilon_2 N_1 N_2}{2\epsilon_1 \epsilon_2 N_2} \right) \mp L_1 \frac{N_1 N_0}{\epsilon_2 N_2} + \frac{N_0}{2\epsilon_2 N_2} - \frac{U}{q} \epsilon_0 = 0 \quad (8)$$

$$L_2^2 \left(\frac{\epsilon_2 N_2^2 + \epsilon_1 N_1 N_2}{2\epsilon_1 \epsilon_2 N_1} \right) \pm L_2 \frac{N_2 N_0}{\epsilon_1 N_1} + \frac{N_0}{2\epsilon_1 N_1} - \frac{U}{q} \epsilon_0 = 0, \quad (9)$$

где U — сумма приложенного напряжения и контактной разности потенциалов. Очевидно, что при отсутствии граничных состояний уравнения (8, 9) переходят соответственно в выражения для границ областей запирающего слоя гетероперехода при отсутствии граничных состояний [1]

$$L_1 = \left[\frac{2\epsilon_0 \epsilon_1 \epsilon_2 N_2 U}{q N_1 (\epsilon_1 N_1 + \epsilon_2 N_2)} \right]^{\frac{1}{2}}, \quad (10)$$

$$L_2 = \left[\frac{2\epsilon_0 \epsilon_1 \epsilon_2 N_1 U}{q N_2 (\epsilon_1 N_1 + \epsilon_2 N_2)} \right]^{\frac{1}{2}}. \quad (11)$$

Расчет статических параметров гетероперехода был проведен при использовании экстраполяционной зависимости коэффициента ударной ионизации от напряженности электрического поля [6]

$$\alpha(E) = a \exp \left[- \left(\frac{b}{E} \right)^m \right]. \quad (12)$$

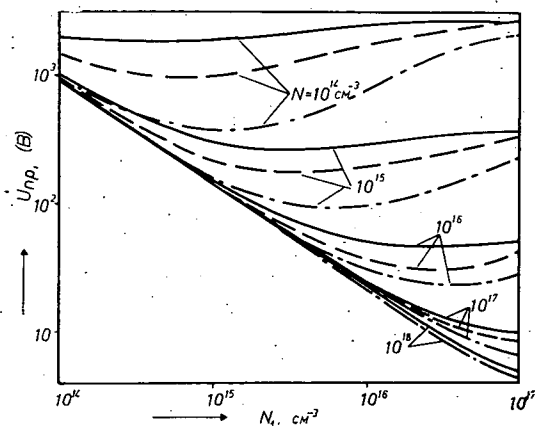


Рис. 1. Зависимость напряжения пробоя $U_{бр}$ резкого гетероперехода Ge—GaAs от концентрации атомов примесей при наличии граничных состояний

Значения констант a, b, t в выражении (12) для различных материалов брались из работы [6]. В результате решения уравнения (2) с учетом (1), (4—9) и (12) численным методом на ЭВМ были определены статические параметры гетеропереходов Ge—GaAs в зависимости от концентрации атомов примесей по обе стороны от границы раздела и плотности граничных состояний. Неко-

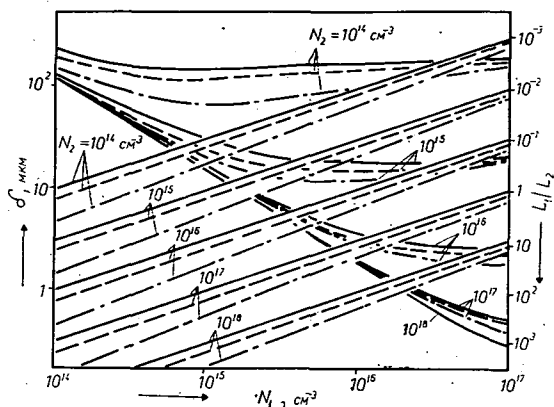


Рис. 2. Зависимость ширины запирающего слоя δ и отношения ее составляющих L_1/L_2 при пробое резкого гетероперехода Ge—GaAs от концентрации атомов примесей при наличии граничных состояний

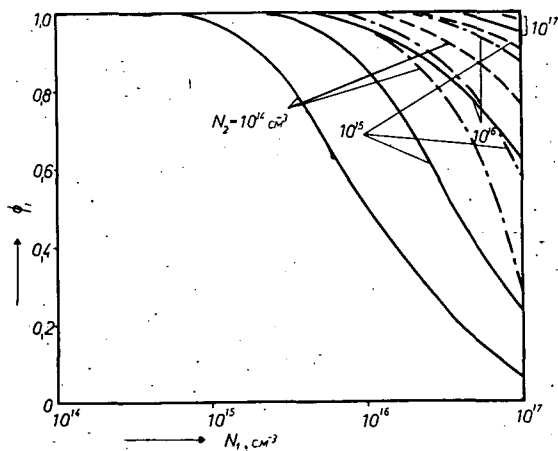


Рис. 3. Зависимость Φ_1 (первое слагаемое в уравнении (2)) при пробое резкого гетероперехода Ge—GaAs от концентрации атомов примесей при наличии граничных состояний

торые результаты расчета приведены на рис. 1—12, на которых индекс 1-германий, 2-арсенид галлия. На всех рис. сплошным линиям соответствует плотность граничных состояний $N_0 = 10^{11} \text{ см}^{-2}$, пунктирным — $5 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-2}$, штрих — пунктирным — 10^{12} см^{-2} . На рис. 1—6 приведены зависимости статических параметров резкого гетероперехода pGe-pGaAs от концентраций N , N_2 и $qN_0 > 0$. Эти зависимости справедливы и для pGe-pGaAs гетеропереходов при $qN_0 < 0$. Аналогичные зависимости для pGe-pGaAs гетероперехода при $qN_0 < 0$ приведены на рис. 7—12. Отметим, что такие же соотношения справедливы для pGe-pGaAs гетеропереходов при $qN_0 > 0$.

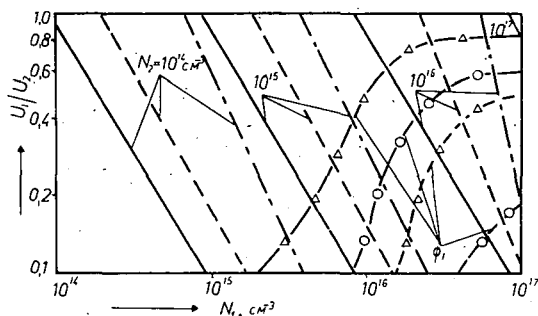


Рис. 4. Зависимость отношения составляющих напряжения пробоя U_1/U_2 и постоянных уровней Φ_1 в резком гетеропереходе Ge-GaAs от концентрации атомов примесей при наличии граничных состояний
—○— $\Phi_1 = 0,9$, —△— $\Phi_1 = 0,95$.

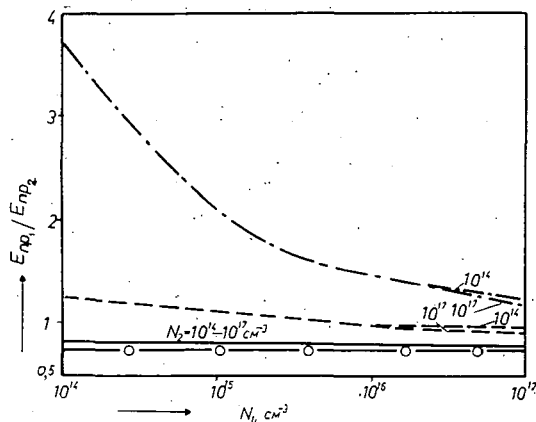


Рис. 5. Зависимость отношения $E_{np,1}/E_{np,2}$ при пробое резкого гетероперехода Ge-GaAs от концентрации атомов примесей при наличии граничных состояний.
—○— $N_0 = 0$.

Анализ полученных результатов показывает, что при плотности граничных состояний $N_0 < 10^{11} \text{ см}^{-2}$ независимо от их знака заряда влиянием последних на статические параметры гетероперехода Ge—GaAs любого типа можно пренебречь. При плотности граничных состояний $N_0 > 5 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-2}$ в гетеропереходе Ge—GaAs происходит экранизация одной из областей запирающего слоя гетероперехода в зависимости от типа контактируемых материалов и

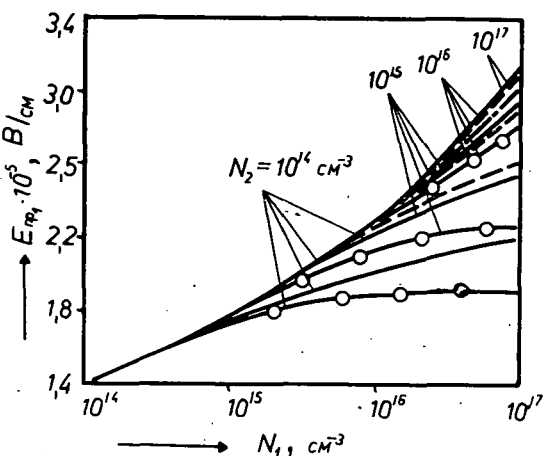


Рис. 6. Зависимость напряженности электрического поля $E_{np,1}$ при пробое резкого гетероперехода Ge—GaAs от концентрации атомов примесей при наличии граничных состояний.
—○— $N = 0$.

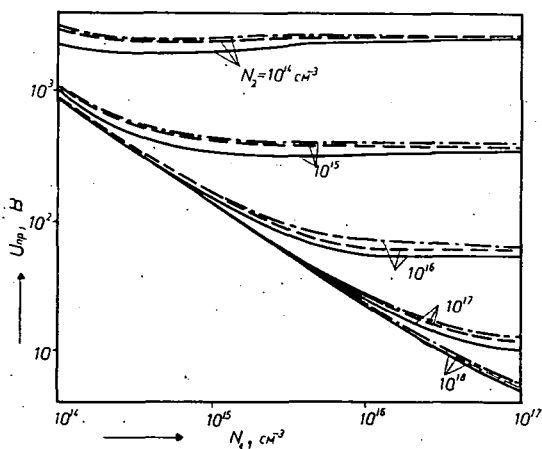


Рис. 7. Зависимость напряжения пробоя U_{np} резкого гетероперехода Ge—GaAs от N_1, N_2, N_0 .

знака заряда граничных состояний. Так, например, в гетеропереходе pGe—nGaAs при $N_0 = 5 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-2}$ объемный заряд полностью смещается в германий, а при $N_0 = -5 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-2}$ — в арсенид галлия.

При плотности граничных состояний $10^{11} \text{ см}^{-2} \leq |N_0| \leq 10^{12} \text{ см}^{-2}$ область объемного заряда смещается либо в германий, либо в арсенид галлия в зависимости от типа гетероперехода и знака заряда граничных состояний, что приводит к существенному изменению распределения электрического поля в запирающем слое, а, следовательно, и всех параметров гетероперехода в режиме пробоя.

Известно, что использование двухслойной структуры запирающего слоя на основе гетероперехода при создании лавинно-пролетных диодов (ЛПД)

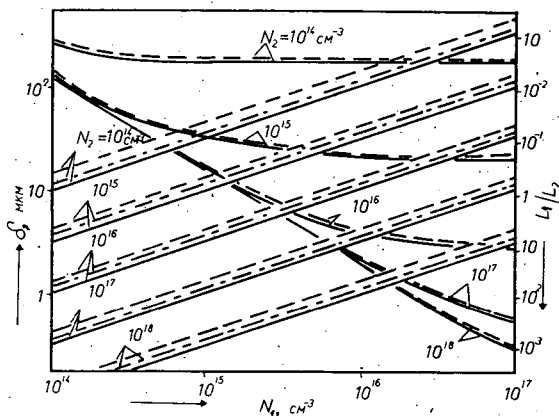


Рис. 8. Зависимости δ , L_1/L_2 при пробое резкого гетероперехода Ge—GaAs от N_1 , N_2 , N_0 .

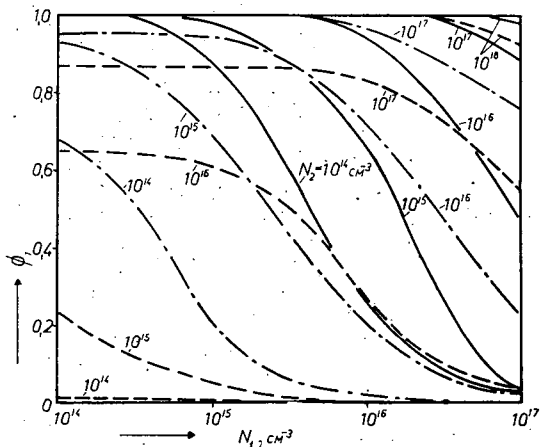


Рис. 9. Зависимость Φ_1 при пробое резкого гетероперехода Ge—GaAs от N_1 , N_2 , N_0 .

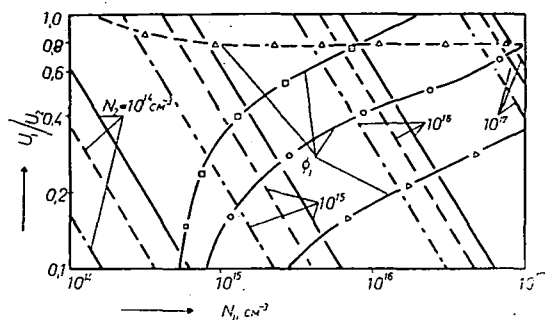


Рис. 10. Зависимости U_1/U_2 и постоянных уровней Φ_1 при пробое резкого гетероперехода от N_1 , N_2 , N_0 .
 —□— $\Phi_1=0,95$; —○— $\Phi_1=0,9$; —△— $\Phi_1=0,8$.

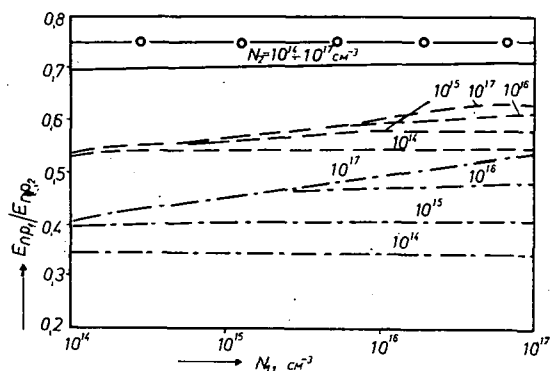


Рис. 11. Зависимость $E_{np,1}/E_{np,2}$ при пробое резкого гетероперехода Ge—GaAs от N_1 , N_2 , N_0 .
 —○— $N_0=0$

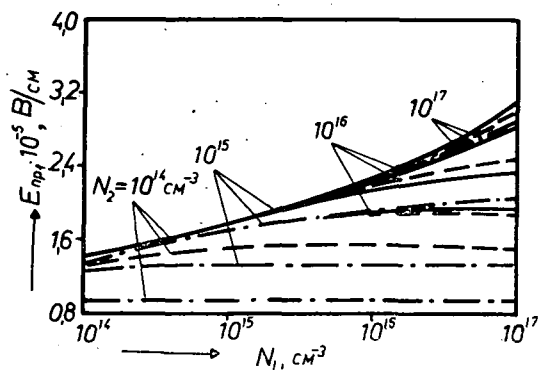


Рис. 12. Зависимость $E_{np,1}$ при пробое резкого гетероперехода Ge—GaAs от N_1 , N_2 , N_0 .

будет иметь существенные преимущества перед обычной структурой ЛПД в том случае, если

а) все умножение носителей сосредоточено по одну сторону гетероперехода в достаточно широком слое умножения (материале с узкой запрещенной зоной и, следовательно, с малой пробивной напряженностью электрического поля);

б) падение постоянного напряжения на пролетном пространстве U_2 (материале с широкой запрещенной зоной и, следовательно, с высокой пробивной напряженностью электрического поля) существенно превышает падение постоянного напряжения на слое умножения U_1 .

В работе [1] было показано, что для резких гетеропереходов Ge—GaAs при отсутствии граничных состояний наиболее благоприятной областью с точки зрения применения в ЛПД является область концентраций по обе стороны от границы раздела около 10^{14} см^{-3} . При наличии плотности граничных состояний, не превосходящей 10^{11} см^{-2} независимо от их знака, область концентраций для резких гетеропереходов Ge—GaAs, удовлетворяющая указанным выше требованиям, остается неизменной, т. е. около 10^{14} см^{-3} .

При $|N_0| \geq 5 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-2}$ гетеропереход Ge—GaAs теряет свои преимущества при использовании его в ЛПД, поскольку происходит экранизация одной из областей запирающего слоя. Для гетероперехода pGe—nGaAs при $N_0 \leq 10^{12} \text{ см}^{-2}$ область концентраций атомов примесей по обе стороны от границы раздела, при которой удовлетворяются требования к гетеропереходам при их применении в ЛПД, простирается вплоть до 10^{16} см^{-3} . При этом такие гетеропереходы имеют более приемлемые статические параметры структуры при их использовании в ЛПД (меньшие значения пробивных напряжений и ширины запирающего слоя), чем гетеропереходы без граничных состояний.

В заключении отметим, что одним из полезных применений наличия граничных состояний, в частности, в гетеропереходе Ge—Si является практическое создание на их основе быстродействующих диодов с временем переключения порядка единиц наносекунд и опорных диодов со стабилизацией напряжения обеих полярностей [7].

* * *

Автор выражает благодарность сотрудникам лаборатории полупроводников Института экспериментальной физики Университета им. А. Йожефа за полезные дискуссии.

Литература

- [1] Дати́ев К. М., И. М. Мартирозо́в, Я. А. Федото́в.: Электронная техника, сер. 2, 6, 35, (1970).
- [2] Федото́в Я. А., К. М. Дати́ев: Электронная техника, сер. 2., 6, 3 (1971).
- [3] Allen F. G., G. W. Gobeli: Phys Rev. **127**, 150 (1962).
- [4] Oldham W. G., A. G. Milnes: Sol. St. Elec. **7**, 153 (1964).
- [5] Шотов А. П.: ЖТФ **28**, 437 (1958).
- [6] Sze S. M., G. Gibbons: Appl. Phys. Letters **8**, 111 (1966).
- [7] Груздева Г. А.: Частное сообщение, 1974.

THE INFLUENCE OF INTERFACE STATES ON STATIC PARAMETERS OF
Ge—GaAs HETEROJUNCTIONS AT AVALANCHE BREAKDOWN*K. M. Datiev*

Theoretical investigations were made into the interface state densities influencing the avalanche breakdown of Ga—GaAs heterojunctions of different types. The critical interface state densities at which the character of this influence on the parameter of Ge—GaAs heterojunctions essentially changes, were determined. It is shown that at definite interface state densities Ge—GaAs heterojunctions have more suitable parameters for preparing IMPATT diodes, than Ge—GaAs heterojunctions without interface states have.

ETCHING INVESTIGATIONS ON SINGLE CRYSTALS OF V_2O_5

By

K. BALI, L. MICHAILOVITS, and I. HEVESI

Institute of Experimental Physics, Attila József University, Szeged

(Received December 1, 1976)

V_2O_5 single crystals were grown from melt. Effects of different etchants and heat-treatments in different atmospheres were investigated on "upper" and "intermediate" (010) faces. Dislocation density was $(3-8) \cdot 10^3 \text{ cm}^{-2}$ obtained in 5n H_2SO_4 with an etching time of 2 to 8 minutes.

Introduction

Several methods of preparing V_2O_5 single crystals are known. A short summary of some methods can be found in paper [1]. Single crystals prepared by different methods also differ from one another in size, colour, dislocation density and many other physical properties, too. A part of the preparing methods makes possible to grow needle-like single crystals of small dimensions. In many cases thin crystal faces with a relatively large area are needed for optical and electrical measurements. These faces can be made by the cleavage of the grown crystals [2].

Some articles dealt with the etching and dislocation structure of V_2O_5 single crystals [3-6]. The different results obtained may be connected with the different crystal-growing methods. According to KLEBER *et al.* [4] the chemical agent suitable for etching the (010) faces of V_2O_5 single crystals is 3n H_2SO_4 at boiling temperature; again, according to ABDULLAJEV *et al.* [5] a mixture of concentrated acids of HCl, HF and HNO_3 in equal ratios is convenient for detecting and counting dislocations. To investigate these questions we studied the effects of several chemical agents on (010) faces of V_2O_5 single crystals.

Preparation of single V_2O_5 crystals

KENNEDY's modified method was used for preparing single crystals [7]. A design of the apparatus can be seen in Fig. 1. The temperature of the V_2O_5 melt placed in the Pt crucible was regulated by two electrical heaters. The optimum thermal gradient in the melt and its surface, determining the sizes and growth rates of crystals, was controlled by the heating current and the diaphragm.

The melt was heated to 800 °C, held at this temperature for some hours, then cooled down below its melting point and at the same time a crystal seed was placed to the melt surface in order to obtain oriented growth. Platelets of V_2O_5 single

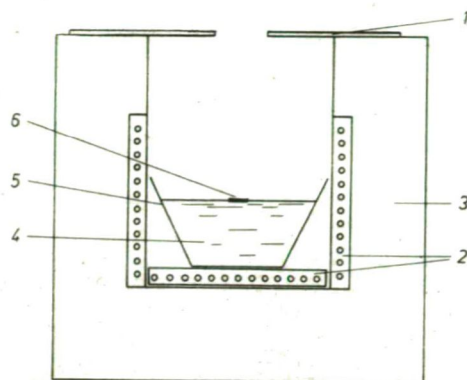


Fig. 1. 1 — diaphragm, 2 — electrical heaters, 3 — insulation, 4 — V_2O_5 melt, 5 — Pt crucible, 6 — V_2O_5 crystal seed

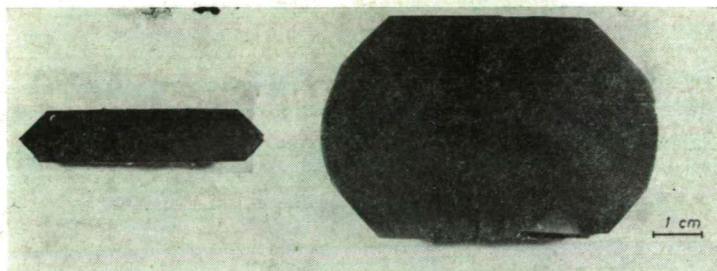


Fig. 2. Single crystals of V_2O_5 .

crystals, having dimensions of $7\text{ cm} \times 4.7\text{ cm} \times 0.7\text{ cm}$, could be prepared in this way. This method was suitable for growing doped V_2O_5 single crystals, too. Typical crystal products are shown in Fig. 2. Data of mass spectroscopic analysis on single crystals are given in Table I. The results are given in weight-ppm.

Table I

Impurity	Concentration [weight-ppm]
Pt	60
Fe	30
Ti	2.5
Ni	0.5
Si	100
Al	3
As	2
P	170
S	50
Cl	2.5
Na	12
K	10
Mg	6
Ca	10

Experimental results

Effects of several solutions (see Table II) were studied at a boiling-point temperature in order to select the best etching agent for determining the dislocation density of V_2O_5 single crystals. The changes in surfaces induced by etching procedures were observed by a Polmi A type Zeiss polarization microscope. Some typical photomicrographs obtained by etching the uppermost (010) faces — exposed to air during the growing procedure (in followings "upper") — are shown in Fig. 3a—h. On the basis of the photomicrographs it can be noted, that $3n\text{ HCl}$ and $3n\text{ HNO}_3$ solutions develop tetragonal

Table II

Etchant	Concentration (n)	Etching time (minutes)
H_2SO_4	0.0001 0.01 1 3 5 7	0,25 to 20
HCl	1 3 5 7	0,25 to 6
HNO_3	1 3 5	0.25 to 6
NaOH	0.0001 0.01 0.1 1 3	0.25 to 4
KOH	0.01 0.1 1 3	0.25 to 4

as well as

Etchant	Combination	Etching time (minutes)
HCl:HF: HNO_3	1:1:1 1:2:1 1:2:2 2:1:1 2:2:1 2:1:2	0.25 to 6

etch pits, while $5n$ H_2SO_4 solutions hexagonal ones. Again a mixture of concentrated acids of HCl, HF and HNO_3 in different ratios forms lenticular etch pits expanding along a axis; $0.1n$ NaOH, as well as $0.1n$ KOH, develop pits of bacilliform shape expanding along c axis. Moreover the development of the etch pits depends on the concentration of the etching agent: for example H_2SO_4 of a concentration less than $5n$ results in tetragonal pits, H_2SO_4 in a concentration of $5n$ develops symmetrical hexagonal pits and concentrations more than $5n$ form hexagonal etch pits expanding along a axis (see Figs. 3a—c). The form of the etch pits depended on the concentration in cases of other chemical agents, as well. This indicates that etching agents of different combinations and concentra-

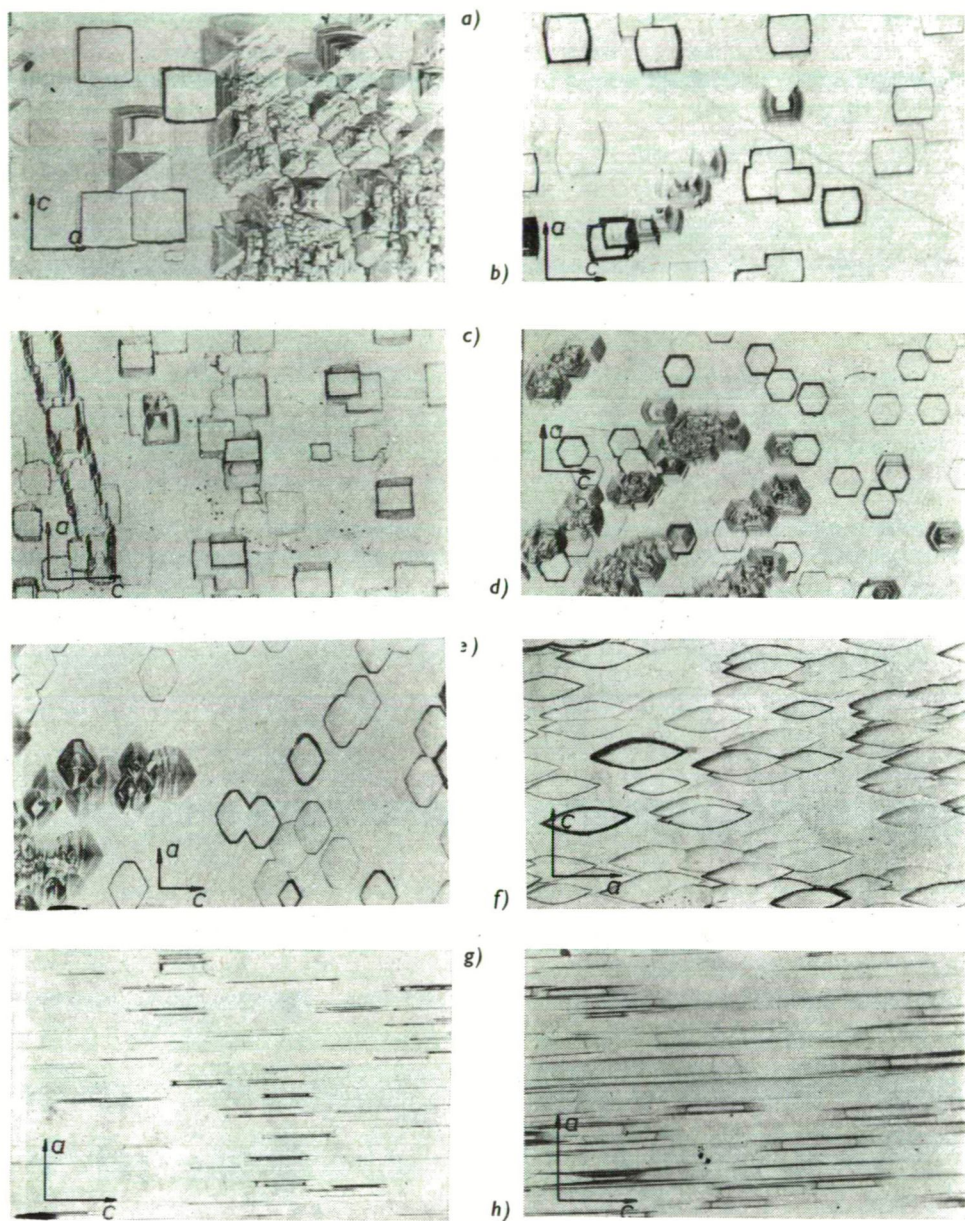


Fig. 3a—h. Etching figures formed by different etchants on the "upper" (010) faces. Etching was made at boiling temperature. a — 3n HCl, b — 3n HNO₃, c — 1n H₂SO₄, d — 5n H₂SO₄, e — 7n H₂SO₄, f — a mixture of concentrated acids of HCl, HF and NHO₃ in equal ratios with an etching time of 4 minutes in all cases, as well as g — 0.1n NaOH, h — 0.1n KOH with an etching time of 15 seconds in both cases (× 50)

tion develop specific etching pictures, namely that the solution rates along a and c axes change together with the concentration and combination of the solvents.

According to our investigations made on (010) faces of V_2O_5 single crystals, $5n$ H_2SO_4 proved to be a well reproducible and suitable agent for the detection of dislocations with an etching time of 2 to 8 minutes at boiling-point temperature. The density, shape and symmetry of the pseudohexagonal etch pits were independent of etching time within this period. An increase in the diameters of etch pits, determined by successive etching and microscopic measurements, was a linear function of the etching time. The etching rate was $8 \mu/min$ on an average, along both a and c axis.

As already mentioned thin crystal faces with relatively large areas are often needed for certain optical and electrical measurements. These faces can be prepared by cleavage. Such platelets may be "upper" or intermediate (010) faces (not exposed to air during the growing procedure) — in followings "intermediate". According to our experiments the "upper" and the "intermediate" faces show different etching pictures independently of the chemical agent and its concentration.

a) In all the cases two types of pits appear on the "upper" faces. The shapes of the pits are the same, while their depths are different (see Fig. 3). The deep etch pits grow further along b axis by the increase in etching time, while the flat ones disappear after about 20 min. of etching in $5n$ H_2SO_4 (see Fig. 4a—c). According to our microscopic examinations the thickness of the dissolved layer along b axis was about 2 to 4μ during this period.

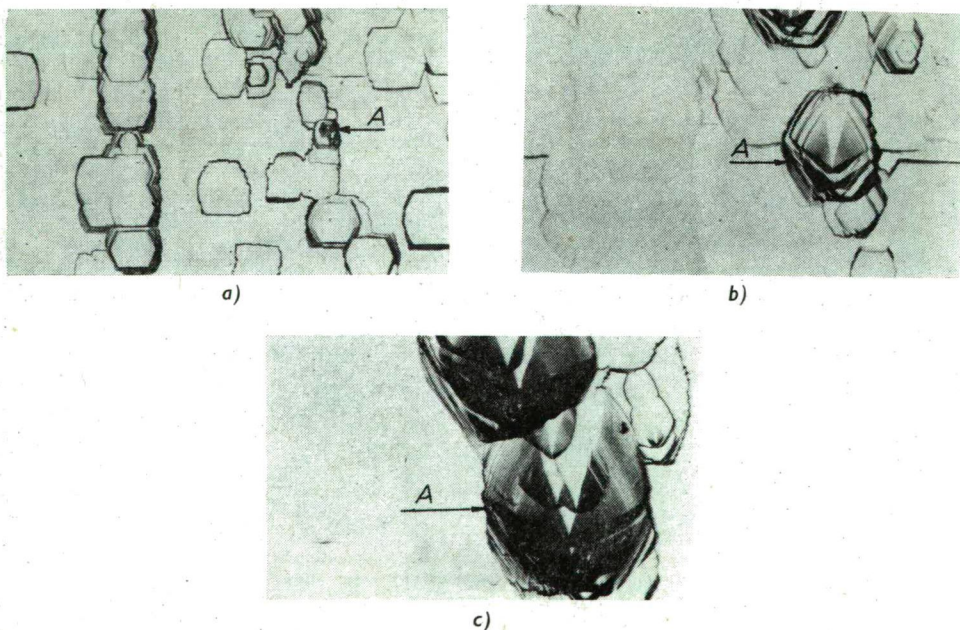


Fig. 4a—c. Successive etching figures of the same places of "upper" (010) faces. Etchant was $5n$ H_2SO_4 with an etching time of a — 5 minutes, b — 12 minutes and c — 20 minutes ($\times 67$)

b) The dislocation density of our single crystals was $(3-8) \cdot 10^3 \text{ cm}^{-2}$, of both "upper" and "intermediate" (010) faces.

It can be concluded from the symmetry of etch pits that the dislocation lines are parallel to the axis of growth *b*. To investigate whether a connection between the etch pits and intersection points of dislocation lines exists the etching pictures of faces separated by cleavage were compared. The etched images were to be symmetrical namely the pits formed the same places of the cleaved surfaces were intersected by line-like imperfections (see Fig. 5*a, b*).

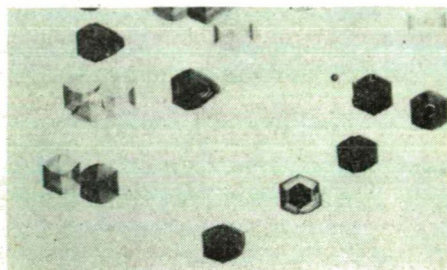
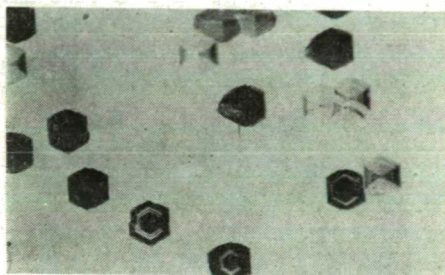
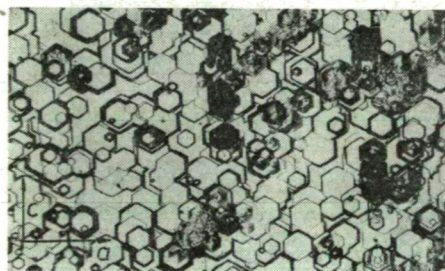
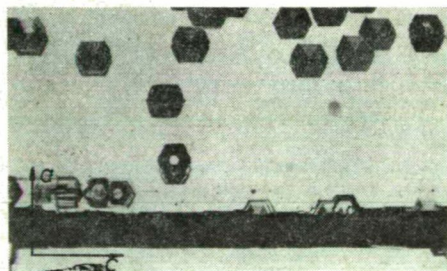


Fig. 5. Etched images of the cleaved "intermediate" (010) faces. Etchant was 5*n* H₂SO₄ with an etching time of 4 minutes ($\times 50$)

To decide whether a connection between the flat etch pits and the impurities exists, V₂O₅ crystals doped with 2 weight % of SnO₂ were grown [5]. The etching pictures of both "upper" and "intermediate" faces were investigated. An increase in the density of etch pits was observed (dislocation density: $2 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-2}$); and flat pits were characteristic of the "upper" deep faces of the "intermediate" surfaces (see Fig. 6*a, b*).



a)



b)

Fig. 6*a—b*. Etching of figures "upper" *a* and "intermediate" *b* (010) faces of crystals doped with 2 weight % of SnO₂. Etchant was 5*n* H₂SO₄ with an etching time of 4 minutes ($\times 50$)

The next investigation was made to reveal the cause of flat etch pits. Crystal faces were treated at the temperature of 300, 450 and 600 °C in O₂, N₂ and Ar, at 300 °C in H₂ and at 200 °C in $5 \cdot 10^{-6}$ Torr air during five hours. Then they were cooled to room temperature at the rate of 5 °C/min. Etching was made in 5*n* H₂SO₄.

The density of flat pits increased after the heat-treatment. The greatest numerical change was caused by heat-treatment in H_2 (dislocation density increased by an order), while the heat-treatment in O_2 did not cause any change.

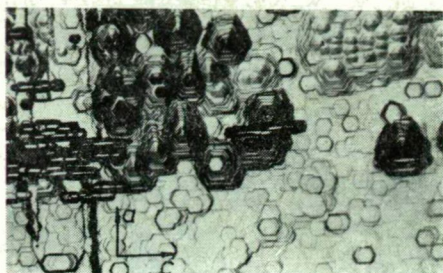
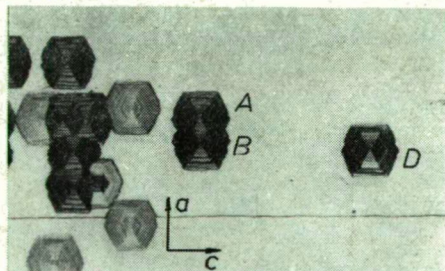
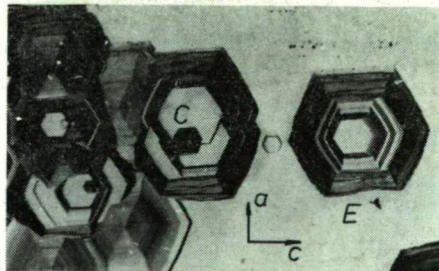


Fig. 7. "Upper" face treated at 300 °C in H_2 for five hours. Etchant was 5n H_2SO_4 with an etching time of 2 minutes ($\times 50$)

According to our investigation, cleavages in crystals can be made easier if heat-treated. The same place of "intermediate" face was etched before (Fig. 8a) and after (Fig. 8b) heat-treatment, to investigate the above mentioned empirical fact. As also shown by the photographs, some dislocation lines leave their places as their densities are reduced (see Fig. a, b; A, B \rightarrow C and D \rightarrow E).



a)



b)

Fig. 8a—b. The etched "intermediate" (010) face of V_2O_5 before heat-treatment a and the same place after heat-treatment followed by a second etching b ($\times 67$)

Conclusions

According to our experiments, in the field of the chemical etching of (010) faces of V_2O_5 single crystals, well-reproducible results were achieved with 5n H_2SO_4 , in an etching time of 2 to 8 minutes. KLEBER *et al.* designated the solution of 3n H_2SO_4 as presenting well reproducible results and reported on etch pits with hexagonal symmetry. In addition, rhombus-shaped etch pits were formed by 1n NaOH at a temperature of 90 °C with an etching time of 6 minutes [4]. Surfaces of our crystals became damaged at this etching time. ABDULLAYEV *et al.* found the concentrated acids of HCl, HF and HNO_3 mixed in equal ratios to result in well reprodu-

cible etching pictures. These authors brought the flat etch pits into connection with impurities and supposed the impurities to be spread in layers along the grown axis of c [5]. Our investigations do not confirm this conception: *a*) If the flat etch pits were connected only with impurities, those would be present in about equal concentrations on the "intermediate" surfaces, as well (see etching pictures of V_2O_5 doped with SnO_2). *b*) Again, their densities ought to be independent of heat-treatment in different atmospheres. These pits can be supposed to be in connection partly with dislocations (intersecting the surface and then leaving their places during crystal growth), partly with the oxygen-loss of the crystal and its surface. It was made evident by LEED as well as by electrical measurements that (010) faces of V_2O_5 single crystals had an oxygen-loss and were probably transformed into $V_{12}O_{26}$ [8—12].

On the basis of our results (chemical etching and heat-treatments in different atmospheres) the defects of V_2O_5 single crystals may be said to be in connection both with the circumstances of growth and deviation of stoichiometric ratio. Further investigations are under way to clear these problems.

* * *

The authors wish to acknowledge and express their indebtedness to R. SCHILLER (Central Research Institute for Physics of the Hungarian Academy of Sciences) for the chemical analysis, and to professor I. KETSKEMÉTY for his kind interest in the work.

References

- [1] Ruzicka, M.: *Krist. & Tech.* **9**, 969 (1974).
- [2] Hevesi, I.: Thesis, Szeged, 1967.
- [3] Gillis, E., G. Remaut: *Compt. Rend.* **267**, 1214 (1966).
- [4] Kleber, W., L. Ickert, K. Grosme, R. Rieder: *Krist. & Tech.* **2**, 481 (1967).
- [5] Abdullaev, A. A., L. M. Belyaev, I. V. Vinarov, G. F. Dobrzhanskii, R. G. Yankelevich: *Kristallografiya* **14**, 1095 (1969).
- [6] Zaleska, M.: *Acta Phys. Pol. A* **41**, 771 (1972).
- [7] Kennedy, T. N., R. Hakim, J. D. Mackenzie: *Materials Res. Bull.* **2**, 193 (1967).
- [8] Gillis, E.: *Compt. Rend. (Paris)* **258**, 4765 (1965).
- [9] Fiermans, L., J. Vennik: *Surface Sci.* **9**, 187 (1968).
- [10] Volzhenskii, D. S., M. V. Pashkovskii: *Izv. Akad. Nauk SSSR Neorg. Mater.* **7**, 984 (1971).
- [11] Allersma, T., R. Hakim, T. N. Kennedy, J. D. Mackenzie: *J. Chem. Phys.* **46**, 154 (1967).
- [12] Volzhenskii, D. S., M. V. Pashkovskii: *FTT* **11**, 1168 (1969).

ИССЛЕДОВАНИЕ ТРАВЛЕНИЯ МОНОКРИСТАЛЛОВ V_2O_5

К. Бали, Л. Михайлович и И. Гевеси

В работе описано влияние различных травителей и тепловых обработок в различных атмосферах, на «верных» и «промежуточных» (010) плоскостях монокристалла V_2O_5 , выращенные из расплава. Плотность дислокаций полученная травлением 5н H_2SO_4 со временем травления от 2 до 8 минут оказалось $(3-8) \cdot 10^3 \text{ см}^{-2}$.

ТЕРМИЧЕСКАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ И ИНИЦИИРУЮЩАЯ АКТИВНОСТЬ ПРИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ СТИРОЛА ДИАЦИЛЬНЫХ ПЕРЕКИСЕЙ, СОДЕРЖАЩИХ ЗАМЕСТИТЕЛЬ В β -ПОЛОЖЕНИИ К КАРБОНИЛЬНОМУ УГЛЕРОДУ

В. И. ГАЛИБЕЙ

Кафедра физико-химии полимеров университета им. И. И. Мечникова, Одесса

И. ЛАБАДИ

Кафедра неорганической и аналитической химии университета им. Аттилы Йожефа, Сегед

И. А. АНДОР

Институт общей и физической химии университета им. Аттилы Йожефа, Сегед

(Поступило в редакцию 12 июля 1976 г.)

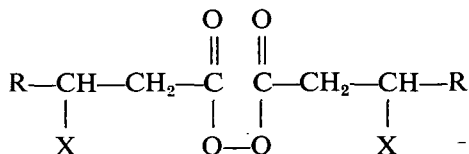
Синтезирован ряд диацильных перекисей общего строения $R-CHX-CH_2-CO_2C-CH_2-CHX-R$, где $X=H, CH_3$ и $R=H, CH_3, C_2H_5, C_3H_7, CO_2CH_3, CO_2C_2H_5$. Исследована термическая устойчивость полученных соединений в этилбензоле. Экспериментально определены и рассчитаны кинетические параметры процесса полимеризации стирола, инициированной синтезированными перекисями. Предложено объяснение причин наблюдаемых явлений.

Диацильные перекиси находят широкое применение как инициаторы полимеризации виниловых мономеров [1]. Ранее нами была исследована зависимость термической устойчивости и иницирующей активности диацильных перекисей от длины алифатического углеводородного радикала, от природы и положения заместителя в молекуле перекиси [2—5]. Было показано, что в ряду диацильных перекисей алифатических кислот с удлинением углеводородной цепи скорость полимеризации стирола вначале нарастает, проходит через максимум (в случае перекиси энантовой кислоты) и далее несколько уменьшается, стремясь к постоянному значению, не зависящему от длины углеводородной цепи. При переходе от перекисей нормального строения к перекисям, обладающим одним или двумя алифатическими заместителями в α -положении к карбонильному углероду, наблюдается резкое увеличение скорости инициирования, изменения механизма реакции обрыва полимеризационных цепей за счёт участия первичных радикалов из перекиси в обрыве, что не только снижает среднюю длину полимерных цепей, но также и эффективность инициирования. Было показано также [6], что при проведении радикальных реакций в эмульсиях, степень дисперсности по-разному влияет на скорость инициирования процессов, протекающих в присутствии перекисей различного строения.

Мы считали целесообразным в данной работе попытаться выяснить влияние природы заместителя расположенного в β -положении к карбонильному углероду диацильной алифатической перекиси на термическую устойчивость и иницирующую активность при полимеризации стирола в массе.

Объекты и методы исследования

Для исследования были избраны диацильные перекиси следующего общего строения:



Исследуемые перекиси были синтезированы нами по известным методам [7], взаимодействием перекиси водорода с соответствующими хлорангидами кислот в водно-щелочной или эфирно-пиридиновой среде. Чистота полученных перекисей, определенная иодометрически [8], была в пределах 96—99%-ов. Исследуемые перекиси и их строение представлены в таблице I.

В качестве мономера для полимеризационных опытов применялся технический стирол, который тщательно очищали [9] и многократно перегоняли в вакууме. Для кинетических измерений необходимое количество стирола дистиллировали непосредственно перед проведением опыта.

Кинетика термического разложения перекисей в среде этилбензола изучалась в температурном интервале 73,5—95°C по ампульной методике, при этом количество неразложившейся перекиси определяли указанным выше способом [8]. Скорость полимеризации определяли dilatометрически. Среднюю степень полимеризации (\bar{P}) рассчитывали из характеристической вязкости $[\eta]$ бензольных растворов по формуле [10]:

$$\bar{P} = 1606[\eta]^{1,37} \quad (1)$$

Скорость иницирования ($V_{\text{ин}}$) рассчитывали из данных по скорости полимеризации ($V_{\text{п}}$) и средней степени полимеризации:

$$V_{\text{ин}} = 2V_{\text{п}}\bar{P}^{-1}, \quad (2)$$

а также другим методом из данных по скорости полимеризации и значений $k_p \cdot k_0^{-1/2}$ [11]:

$$V_{\text{ин}} = \frac{k_0}{k_p^2} \frac{V_{\text{п}}^2}{[M]^2} \quad (3)$$

где k_0 и k_p — соответственно константы скорости элементарных реакций обрыва и роста полимерных цепей и $[M]$ — концентрация мономера.

Таблица I

Название, обозначение и строение синтезированных перекисей

Название перекиси	Обозначение	Заместители	
		X	R
Перекись пропионила	A	H	H
Перекись бутирила	B	H	CH ₃
Перекись валерьянила	C	H	C ₂ H ₅
Перекись капронила	D	H	C ₃ H ₇
Перекись изовалерьянила	E	CH ₃	CH ₃
Перекись бис-метоксисукцинила	F	H	CO ₂ CH ₃
Перекись бис-этоксисукцинила	G	H	CO ₂ C ₂ H ₅

Экспериментальные данные и их обсуждение

Проведенные кинетические измерения термического разложения всех исследованных перекисей показали, что их распад при изученных температурах протекает по первому порядку. Для иллюстрации полученных зависимостей представлены данные для перекиси капронила и изовалерьянила на рис. 1.

Результаты изучения термолиза перекисей в этилбензоле приведены в таблице II. Перекиси В—Г жомно рассматривать, как замещенные перекиси А у которых один или два (у соединения Е) атома водорода, находящихся в β -положении к карбонильному углероду, замещены различными по своей структуре заместителями. Так электронодонорный заместитель $-\text{CH}_3$ у соединения В приводит к увеличению скорости термического разложения. Дальнейшее увеличение углеводородного заместителя у соединений С и D практически очень мало сказывается на снижении термоустойчивости ввиду небольшого отличия в индукционной силе заместителей, расположенных в β -положении к диацильной перекисной группировке.

Таблица II

Кинетические характеристики термического разложения перекисей в этилбензоле

Перекись	K · 10 ⁵ сек ⁻¹ при температурах, °C						E _a , $\frac{\text{ккал}}{\text{моль}}$
	73,5	75	80	85	90	95	
A	5,04	—	12,2	20,8	40,3	—	30,2
B	6,84	—	—	27,8	—	—	29,8
C	6,84	—	—	27,5	—	—	29,6
D	6,84	7,3	14,2	26,8	—	—	31,0
E	—	7,0	14,6	21,2	—	—	27,4
F	—	—	4,8	9,3	17,0	31,0	31,2
G	—	—	6,8	12,0	20,0	35,0	30,6

Как это следует из данных таблицы II, введение второй CH₃-группы в β -положение к карбонильному углероду не приводит к увеличению скорости термического разложения соединения Е по сравнению с перекисью А, в от-

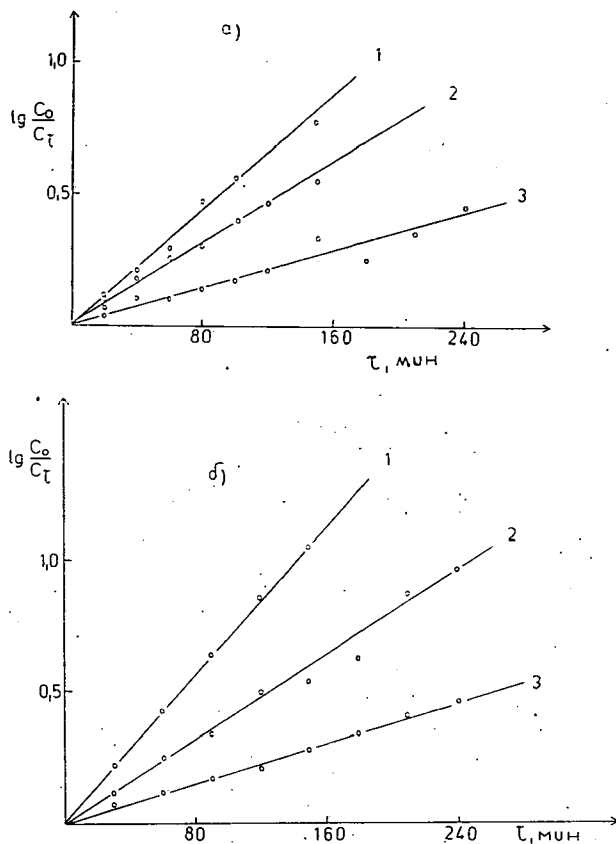


Рис. 1. Зависимость $\lg \frac{C_0}{C_t}$ от времени при температурах:
1: 85 °C; 2: 80 °C; 3: 75 °C; для соединений Д — а), Е — б).

личие от введения второй метильной группы в α -положение, которая приводит к резкому увеличению скорости термического разложения и уменьшению энергии активации реакции термолиза [4].

Введение электроноакцепторных заместителей (соединения F и G) увеличивает термостабильность перекисей примерно в два раза по сравнению с соединением А. Эффект стабилизации связан с уменьшением электронной плотности атомов кислорода диацильной перекисной группировки под влиянием электроноакцепторных заместителей.

Большой интерес представляет сопоставление полученных данных по термической устойчивости исследованных перекисей с кинетикой инициированной ими полимеризации. Для примера наблюдаемой кинетической картины на рис. 2 представлена зависимость глубины полимеризации стирола инициированной перекисью изовалерьянила (Е). С применением всех остальных перекисей вид кинетических кривых полимеризации принципиально не отличается от приве-

денных на рис. 2. При полимеризации стирола, инициированной исследуемыми перекисями, отсутствуют индукционные периоды. Скорость накопления полимера увеличивается с повышением концентрации инициатора.

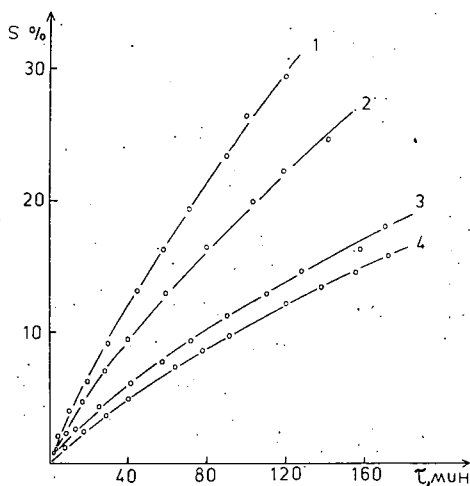


Рис. 2. Зависимость глубины полимеризации (S%) стирола, инициированной перекисью изовалерьянила (Е) при температуре 75°C. Концентрация инициатора: 1: 0,05, 2: 0,025, 3: 0,01, 4: 0,005 моль·л⁻¹.

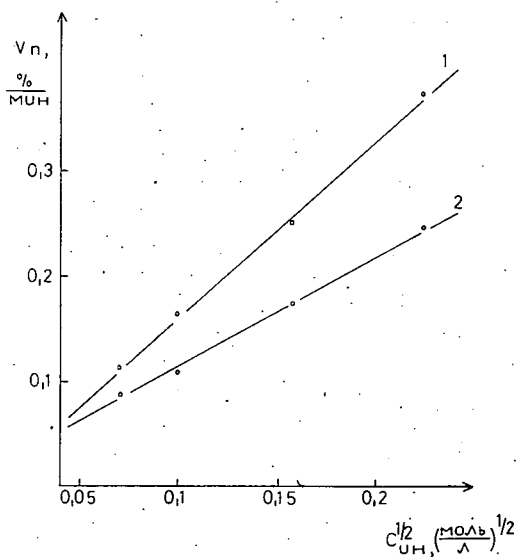


Рис. 3. Зависимость скорости полимеризации стирола от корня квадратного из концентрации инициаторов: 1 — D, 2 — E. Температура полимеризации 75°C.

На рис. 3 представлена зависимость скорости полимеризации от корня квадратного из концентрации инициатора для соединений **Д** и **Е**. Аналогичная картина была получена и для остальных исследуемых перекисей. Как видно из данных рис. 3, скорость полимеризации прямо пропорциональна корню квадратному из концентрации инициаторов. Это означает, что кинетика полимеризации хорошо описывается уравнением стационарной скорости полимеризации [11]:

$$V_p = k_{ин}^{1/2} \cdot \frac{k_p}{k_o^{1/2}} \cdot C_{ин}^{1/2} |M| \quad (4)$$

где $C_{ин}$ и $k_{ин}$ — соответственно концентрация инициатора и константа скорости иницирования. Экспериментально определенные значения порядка реакции по инициатору оказались близкими к 0,5 для всех исследованных перекисей.

Для расчета средних степеней полимеризации весьма удобно использовать величины характеристических вязкостей растворов полимеров. Для иллюстрации наблюдаемых общих закономерностей изменений степеней полимеризации на рис. 4 приведены значения $[\eta]$ полистиролов, выделенных на глубине превращения 10%-ов, в зависимости от концентрации и природы инициатора.

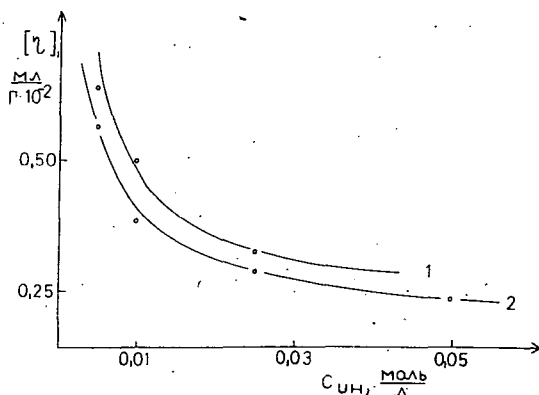


Рис. 4. Зависимость характеристической вязкости ($[\eta]$) полистиролов, полученных в присутствии различных концентраций перекисей: 1 — **Е**, 2 — **Д**. Температура полимеризации 75 °С, глубина превращения 10%.

В таблице III сведены кинетические данные полимеризации стирола, инициированной исследуемыми перекисями, а также рассчитанные средние степени полимеризации полученных полистиролов. Из сопоставления данных по скоростям и степеням полимеризации таблицы III следует, что наряду с закономерным возрастанием скорости полимеризации при увеличении концентрации инициатора, наблюдается ожидаемое уменьшение значений степени полимери-

Таблица III

Кинетические параметры полимеризации стирола, инициированной исследуемыми перекисями

Пере- кись	Температ. °C	$V_n \cdot 10^4$ моль·л ⁻¹ ·сек ⁻¹ и \bar{P} при концентрации инициатора, моль·л ⁻¹							$k_{ин} 10^4$, сек ⁻¹	f	
		0,1	0,075	0,05	0,025	0,01	0,005	0,001			
A	73,5	$\frac{V_n}{\bar{P}}$	5,62	5,04	3,85	2,75	1,97	—	—	0,68	0,7
			165	189	227	352	571	—	—		
	85	$\frac{V_n}{\bar{P}}$	15,1	13,1	10,9	7,77	4,93	—	—	2,72	
			109	119	153	240	411	—	—		
B	73,5	$\frac{V_n}{\bar{P}}$	5,91	5,25	4,40	3,16	2,02	—	—	0,75	0,6
			165	129	227	337	538	—	—		
	85	$\frac{V_n}{\bar{P}}$	15,5	13,6	11,4	8,11	5,33	—	—	2,98	
			99	119	153	227	366	—	—		
C	73,5	$\frac{V_n}{\bar{P}}$	6,01	5,41	4,52	3,23	2,09	—	—	0,82	0,6
			153	177	202	323	522	—	—		
	85	$\frac{V_n}{\bar{P}}$	16,0	14,3	11,5	8,25	5,51	—	—	3,1	
			99	119	142	227	381	—	—		
D	73,5	$\frac{V_n}{\bar{P}}$	6,37	5,62	4,63	3,46	3,20	—	—	0,85	0,6
			153	177	202	337	522	—	—		
	85	$\frac{V_n}{\bar{P}}$	16,5	14,5	11,9	8,81	6,05	—	—	3,4	
			99	109	142	214	352	—	—		
E	75	$\frac{V_n}{\bar{P}}$	—	—	3,4	2,4	1,5	1,2	—	0,54	0,4
			—	—	—	323	613	782	—	0,37*	0,3*
F	95	V_n	—	—	13,4	—	7,1	4,16	1,96	2,04	0,3
G	95	V_n	—	—	15,5	11,3	7,73	4,22	2,11	2,6	0,4

* Значения рассчитанные по уравнению (6).

зации полистиролов. Полученные данные показывают, что кинетика полимеризации описывается основным уравнением начальной стадии полимеризации:

$$\frac{1}{\bar{P}} = \frac{0,5k_o}{k_p^2} \cdot \frac{V_n}{[M]^2} + C_M \quad (5)$$

где C_M — коэффициент передачи цепи на мономер.

Сопоставляя данные по константе термического разложения исследованных перекисей (табл. II) и скорости полимеризации стирола инициированной ими (табл. III), легко заметить симбатность этих величин. Более устойчивые перекиси **F** и **G**, имеющие в своем составе электроноакцепторную группу, инициируют полимеризацию при более высокой температуре (95 °C) практически с такой же скоростью, как остальные перекиси при более низкой температуре (85 °C).

В таблице III приведены также константы инициирования ($k_{ин}$) и эффективности инициирования (f). Для всех перекисей $k_{ин}$ рассчитывали из значений V_p и $k_p/k_0^{1/2}$ по уравнению:

$$k_{ин} = \frac{k_o}{k_p^2} \cdot \frac{V_p^2}{C_{ин}|M|^2} \quad (6)$$

Для перекисей **A—E** были рассчитаны также константы скорости инициирования по уравнению:

$$k_{ин} = \frac{2V_p}{C_{ин} \bar{p}} \quad (7)$$

Для соединений **A—D** наблюдалось хорошее совпадение значений $k_{ин}$ рассчитанных этими двумя методами. В случае перекиси **E** значение $k_{ин}$ рассчитанное по уравнению (7) оказалось несколько выше значений $k_{ин}$, рассчитанных по уравнению (6). Такое несовпадение может быть объяснено протеканием передачи цепи на инициатор, которая более сильно выражена у соединения **E**, чем у соединений **A—D**.

Коэффициент передачи цепи на инициатор был рассчитан по методу предложенному в работе [10]. В таблице IV приведены значения коэффициентов передачи цепи на инициатор (Π_i) для соединений **A—E**.

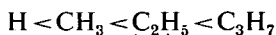
Таблица IV

Коэффициенты передачи цепи на инициатор для некоторых перекисей

Соединение	Температура, °C	Π_i
A	73,5	0,08
B	73,5	0,05
C	73,5	0,04
D	73,5	0,04
E	75,0	0,2

Из данных таблицы IV следует, что в ряду перекисей **A—D** с увеличением длины алифатической цепи заместителя склонность к передаче цепи уменьшается. При введении второго заместителя в β -положение к карбонильному углероду, значительно увеличивается коэффициент передачи цепи на инициатор.

Таким образом, из представленных экспериментальных данных можно прийти к заключению, что введение алкильных заместителей в β -положение к карбонильному углероду диацильных перекисей мало отражается на их термической устойчивости, однако, наблюдается некоторое закономерное увеличение константы скорости реакции инициирования в ряду заместителей:



Наблюдаемый ряд находится в хорошем соответствии с данными, полученными в работе [12] по ИК-спектроскопическому изучению влияния алкильных заместителей на энергию связей $C=O$ в солях алифатических карбоновых кислот.

При появлении разветвленной структуры у перекиси, вследствие введения двух метильных заместителей в β -положение, при неизменной термической устойчивости значительно снижается скорость инициированной полимеризации не только в результате уменьшения константы скорости инициирования, но и в результате уменьшения эффективности инициирования.

Введение электроакцепторной сложно-эфирной группы в β -положение увеличивает термическую устойчивость перекиси, а инициирующая активность при полимеризации стирола при более высокой температуре аналогична с рассмотренными выше перекисями, однако, эффективность инициирования примерно в два раза меньше, то есть соответствует наблюдаемому значению у перекиси с разветвленной структурой. Более низкая эффективность инициирования, найденная у соединения Е, может быть объяснена наличием передачи цепи на инициатор, а также большей стабильностью первичных свободных радикалов, которые образуются при термическом распаде перекиси изовалерьяновой кислоты, чем в случае перекисей с нормальным строением.

Имеющиеся у нас экспериментальные данные по влиянию сложно-эфирных заместителей на инициирующую способность перекисей не дают еще достаточно оснований для обсуждения причин, наблюдающихся низких эффективностей инициирования при полимеризации стирола.

Литература

- [1] Антоновский, В. Л.: Органические перекисные инициаторы, «Химия», Москва, 1972, ст. 362.
- [2] Юрженко, А. И., С. С. Иванчев, В. И. Галибей: Докл. АН СССР **140**, 1348 (1961).
- [3] Иванчев, С. С., В. И. Галибей, А. И. Юрженко: Высокомолек. соед. **7**, 74 (1965).
- [4] Галибей, В. И., С. Г. Еризова, С. С. Иванчев, А. И. Юрженко: Укр. хим. ж. **33**, 191 (1967).
- [5] Галибей, В. И., Т. А. Толпыгина, И. С. Волошановский: Высокомолек. соед. **14 Б**, 339 (1974).
- [6] Иванчев, С. С., И. А. Андор, Н. И. Соломко: Докл. АН СССР **199**, 1343 (1971).
- [7] Silbert, L. S., D. Swern: J. Am. Chem. Soc. **81**, 2364 (1959).
- [8] Silbert, L. S., D. Swern: Anal. Chem. **30**, 385 (1958).
- [9] Торопцева, А. М., К. В. Белгородская, В. М. Бондаренко: Лабораторный практикум по хим. и технол. высокомолек. соединений, «Химия», Ленинград, 1972, ст. 72.
- [10] Mayo, F. R., R. A. Gregg, M. S. Matheson: J. Am. Chem. Soc. **73**, 1961 (1951).
- [11] Багдасарьян, Х. С.: Теория радикальной полимеризации, «Наука», Москва, 1966.
- [12] Андор, И. А., З. Куш, Я. Балаж: Acta Phys. et Chem. Szeged **22**, 117 (1976).

THERMAL STABILITY AND INITIATION ACTIVITY OF DIACYL PEROXIDES CONTAINING β -SUBSTITUENTS TO THE CARBONYL C ATOM IN THE POLYMERIZATION OF STYRENE

V. I. Galibey, I. Labádi and J. A. Andor

Some diacyl peroxides of the general formula $R-CHX-CH_2-CO_2C-CH_2-CHX-R$ ($X=H, CH_3$ and $R=H, CH_3, C_2H_5, C_3H_7, CO_2C_2H_5$) were synthesized and their thermal stability was studied in ethylbenzene solution. Polymerization of styrene initiated by the above compounds was investigated kinetically. An attempt to interpret the results is presented.

STUDY OF THE FORMATION OF THE PEROXOTITANIUM(IV) COMPLEX

By

M. VÉBER and L. J. CSÁNYI

Reaction Kinetics Research Group of the Hungarian Academy of Sciences,
Department of Inorganic and Analytical Chemistry, Attila József University, Szeged

(Received 27 August 1976)

A stopped-flow spectrophotometric method was used to study the formation of the peroxo-titanium(IV) complex in 0.1 N and 1 N perchloric, hydrochloric and sulphuric acid solutions. At both acid concentrations the highest rate was observed in the sulphuric acid solution. Increase of the acid concentration resulted in a slight increase in the rate.

Cryoscopy showed the peroxotitanium(IV) complex to be a monomer, while ion-exchange examinations indicated that it is a cation with a 1:1 composition. Its formation is a second-order process; in 0.1 N sulphuric acid solution at 25°, the rate constant is $346 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. The logarithm of the stability constant of the complex is 3.80.

The complex of the titanium(IV) ion with hydrogen peroxide has long been used for the detection and determination of hydrogen peroxide. A number of publications have dealt with the stability and composition of the complex. It has been found that its composition is 1:1, but opinions are divided as to its structure. Since the absorption spectrum of the complex does not depend on the nature of the anion present, some authors have assumed cationic complexes with various compositions, e. g. $[\text{TiO}_2(\text{H}_2\text{O})_3]^{2+}$ [1], $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O}_2)]^{4+}$ [2], $\text{Ti}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O}_2)^{2+}$ [3] and $[\text{TiO}_2(\text{OH})]^+$ [4]. In sulphuric acid medium SCHWARZ and GIESE [5] assumed an anionic complex of composition $[\text{TiO}_2(\text{SO}_4)_2]^{2-}$, but the studies by PATEL and MOHAN [6] did not confirm the formation of such a compound. From the virtual immobility of the complex in an electric field, the latter authors assumed a neutral species, $\text{TiO}_2\text{SO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$. The results of investigations into the stability of the complex have been reviewed by VASIL'EV and VOROB'EV [7], who also made a detailed examination of the effects of the nature and concentration of the acid used on the stability of the complex. It was found that in the case of perchloric acid $\log K$ increases linearly with the ionic strength, while for sulphuric, hydrochloric and nitric acids saturation curves were obtained; no reason was given for this. The thermodynamic stability constant of the complex was calculated: $\log K=3.7$.

In spite of the extensive investigations, we know of no work in which the kinetics of formation of the peroxo complex have been studied, whereas in our view such a study might well provide information of use in understanding this complex. In the present paper we report results obtained in a kinetic study of the complex-formation reaction.

Experimental

Titanium(IV) stock solutions: An equal volume of distilled water was added to titanium(IV) chloride drop by drop and the hydrogen chloride evolved was pumped off. Following this, the calculated amount of concentrated perchloric, hydrochloric or sulphuric acid was added, and air was then passed through the fairly viscous liquid for several hours. With ice-cooling and effective stirring, the solution was next diluted to the desired concentration with distilled water. The acid concentrations of the solutions were determined by pH-metric titration, and the titanium(IV) contents gravimetrically.

Hydrogen peroxide solution: This was prepared by diluting MERCK Perhydrol with acid of appropriate nature and concentration.

Peroxotitanium(IV) solution: 12 g (100 mmole) sodium hydrogen sulphate and 12.0 ml 30% hydrogen peroxide (ca. 100 mmole) were added to 12 g (50 mmole) titanium(IV) sulphate, and the volume was made up to 50 ml with distilled water. After several hours' intensive stirring, the bulk of the solid material had dissolved up to give a deep-red peroxotitanium(IV) sulphate solution. The hydrogen peroxide content of the solution was determined by permanganometric titration, the titanium(IV) content gravimetrically, and the hydrogen ion and hydrogen sulphate concentration by pH-metric titration. Peroxotitanium(IV) perchlorate was obtained using barium perchlorate in excess to precipitate the sulphate in an aliquot of the former solution, the precipitate being removed by centrifugation. The hydrogen peroxide, titanium(IV) and hydrogen ion concentrations of the resulting solution were measured as previously, while the perchlorate content was determined indirectly: complete cation-exchange was carried out on DOWEX—50 cation-exchange resin in the R—H form, and the acid obtained was titrated. The perchlorate concentration was taken as equal to the hydrogen ion concentration thus measured.

Kinetic measurements: A laboratory-constructed stopped-flow apparatus consisting entirely of teflon was used. Solutions adjusted to 25° were mixed, and complex formation was followed via measurement of the transmittance of the complex at 410 nm. The transmittance *vs.* time curves were recorded on an RFT OG2—21 memory oscilloscope, and enlarged photographs of these were evaluated. In the event of minor changes in transmittance, the scale was expanded electrically.

Ionic weight determination: In order to determine the degree of aggregation of the species in solution, cryoscopic measurements were carried out in a Glauber salt melt [8]. The following correlation was used to evaluate the cryoscopic measurements:

$$PN = \frac{K}{K_0} = \frac{g_a \Delta T}{3.40 n_b}$$

where PN is the particle number, g_a is the amount of solvent (here Glauber salt) in g , ΔT is the measured freezing-point depression in °C, K_0 is the molecular freezing-point depression, and n_b is the number of moles of solute. About 2 mmole peroxotitanium(IV) was added to 13 g anhydrous sodium sulphate in the cryoscope tube, together with sufficient water for the total amount of water to be 20 g. The freezing-point depression was measured with a Beckmann thermometer. After determination of the depression, the mixture was remelted and samples were

taken from it for determination of the peroxide, titanium(IV) and hydrogen ion concentrations.

Ion-exchange examinations: 3 g of DOWEX—2 anion-exchange resin in the form $R-SO_4$, or 3 g of DOWEX—50 cation-exchange resin in the form $R-H$, was packed onto a glass-wool plug in a 9 mm diameter glass tube, 0.05 M sulphuric acid was sucked upwards from the bottom to remove all bubbles from the column, and the acid was then let down to the level of the resin. A solution to be examined, similarly 0.05 M in sulphuric acid, was transferred to the column at a low rate (1 drop per 2—3 sec). Then the column was washed with 30 ml 0.05 M sulphuric acid. The solution dripping through during exchange and washing was collected in a 50 ml volumetric flask, and the volume was made up to the mark with 0.05 M sulphuric acid. The absorbance of the solution was measured at 410 nm.

Experimental results

Fig. 1 presents some typical peroxo complex-formation curves. It can be seen that for an acid concentration of 0.1 N, the complex is formed at the same rate in perchloric and hydrochloric acids; in sulphuric acid the reaction is substantially faster, and accordingly, equilibrium is established in a shorter time. If the acid concentration is increased by a factor of ten in the cases of perchloric and hydro-

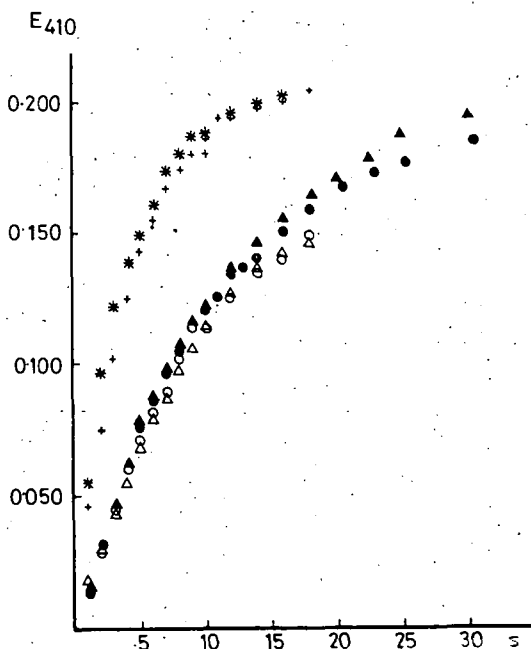


Fig. 1. Formation of the peroxotitanium(IV) complex in acids of different concentrations. + 0.1 N H_2SO_4 ; * 1 N H_2SO_4 ; O 0.1 N $HClO_4$; ● 1 N $HClO_4$; Δ 0.1 N HCl; ▲ 1 N HCl.

chloric acids, only a slight rate change is observed in the initial stage of the reaction; in the higher conversion range, however, the curves are situated higher than those recorded at the lower acid concentration. A slight rate increase can be observed in the case of sulphuric acid.

In sulphuric acid medium the concentration of either the titanium(IV) or the hydrogen peroxide was maintained constant, and a study was made of the dependence of the reaction rate on the concentration of the other reaction partner. When the logarithm of the initial rate was plotted as a function of the logarithm of the concentration of the partner, in both cases a straight line with unit slope was obtained. On the increase of the titanium(IV) or hydrogen peroxide concentration by one order of magnitude, the overall order of the reaction decreased from 2 to 1. All these facts show that the reaction is a first-order one with respect to both titanium(IV) or hydrogen peroxide.

Examinations as to the composition of the complex gave a composition of 1:1, in agreement with the literature.

In the knowledge of the molar absorptivity of the complex, and of the limiting absorbance (E_{∞}) measured at the end of the reaction, as well as the analytical concentrations of titanium(IV) and hydrogen peroxide ($[Ti]_T$, $[H_2O_2]_T$), the stability constant was determined from

$$K = \frac{E_{\infty}/\epsilon}{([Ti]_T - E_{\infty}/\epsilon)([H_2O_2]_T - E_{\infty}/\epsilon)}$$

(see Table I).

In sulphate medium, values of 0.98 and 1.00 were obtained for the particle number cryoscopically. With this method, peroxotitanium(IV) perchlorate similarly proved to be a monomer ($PN=0.92$). However, this does not establish the state of

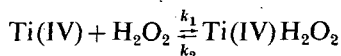
Table I
Stability constant of the peroxotitanium(IV)
complex in 0.1 N sulphuric acid

$(H_2O_2)_T \times 10^{-4} \text{ M}$	$(Ti)_T \times 10^{-4} \text{ M}$	E_{∞}	$\log K$
2	2	0.055	3.63
2	4	0.100	3.99
2	8	0.110	3.75
2	10	0.110	3.64
2	20	0.132	3.93
2	2	0.060	3.82
4	2	0.097	3.93
6	2	0.108	3.88
8	2	0.108	3.71
10	2	0.110	3.64
20	2	0.131	3.89
			mean: 3.80

aggregation of the peroxotitanium(IV) perchlorate, for the large sulphate excess could have led to the disaggregation of possible polymeric ions.

Discussion

The kinetic information obtained indicates that complex formation between titanium(IV) ions and hydrogen peroxide in sulphuric acid medium is a second-order reaction with 1:1 stoichiometry. The stability of the complex formed is not too high, and therefore the back-reaction too must be taken into consideration in the kinetic evaluation.



for which

$$\frac{dx}{dt} = k_1(a_0 - x)(b_0 - x) - k_2x,$$

where x is the concentration of the formed complex at the given time, and a_0 and b_0 are the initial concentrations of titanium(IV) and hydrogen peroxide, respectively. The values of the constants k_1 calculated from the integrated form of this equation are given in Table II. Our value of the stability constant was used in the calculation. The data demonstrate that the above simple kinetic picture describes the experimental results satisfactorily. If the thermodynamic stability constant given by VASIL'EV and VOROB'EV is used in the calculations, k_1 is about 5% larger.

The finding that the reaction has a higher rate in sulphuric acid medium than in perchloric or hydrochloric acids shows that the titanium(IV) species in various solutions have different reactivities. In the presence of weakly-complexing acids an oxygen-bridged aquotitanium(IV) polyion $[\text{TiO}(\text{H}_2\text{O})_4]_n$ may be assumed, whereas in sulphuric acid medium the polymer presumably contains sulphate $[(\text{TiOSO}_4)_x(\text{H}_2\text{O})_y]_n$, too. The ion-exchange investigations reveal that in 0.1 N

Table II

Rate constant for formation of the peroxotitanium(IV) complex in 0.1 N sulphuric acid

H ₂ O ₂ M.10 ⁴	Ti(IV) M.10 ⁴	Conversion %	k ₁ M ⁻¹ s ⁻¹	H ₂ O ₂ M.10 ⁴	Ti(IV) M.10 ⁴	Conversion %	k ₁ M ⁻¹ s ⁻¹
4	2	12.85	462.3	2	4	12.14	361.4
4	2	22.14	349.3	2	4	22.15	349.3
4	2	30.35	369.3	2	4	30.71	369.7
4	2	37.85	383.9	2	4	38.57	383.9
4	2	42.85	385.2	2	4	44.28	385.2
6	2	15.71	301.4	2	8	20.71	301.4
6	2	29.28	322.6	2	8	35.81	304.2
6	2	39.28	328.0	2	8	48.57	325.0
6	2	46.42	322.8	2	8	55.71	315.5
6	2	52.14	322.5	2	8	62.14	309.2
10	2	27.14	328.1	2	10	27.14	344.8
10	2	46.42	347.2	2	10	47.14	328.1
10	2	57.85	341.6	2	10	59.28	341.7
10	2	67.14	356.0	2	10	67.14	332.7
10	2	72.85	360.8	2	10	71.42	364.2

sulphuric acid about 80% of the titanium(IV) is present as a cationic complex, and about 20% as an anion. It is probable that the hydrogen peroxide attacks at the bridging O atoms and brings about disaggregation of the polyions. Since the ease of attack on the bridging O depends on the nature of the other ligands attached to the central titanium(IV) ion, it is understandable why the rate of formation of the peroxo complex will be different in the presence of different acids. If (disregarding aggregation of the titanium(IV)) a reaction of S_N2 type were assumed, in the course of which hydrogen peroxide or HO_2^- (more nucleophilic than water) undergoes dissociative substitution, then the higher rate observed in sulphuric acid medium would be due to the substitution of the less nucleophilic sulphate ion occurring more rapidly than the exchange of water.

However, it would then be difficult to fit in our other findings with this picture. Let us consider the stock solutions with acid concentrations of 2.8 N, prepared as described earlier. When these were left to stand for several weeks, no precipitation was observed in the case of the sulphuric acid solution, whereas a large proportion of the titanium content was precipitated as an oxide hydrate from the solution prepared with perchloric and hydrochloric acids. This permits the conclusion that sulphate is the best stabilizer; the effect of chloride is much weaker, but it is perceptible on comparison with the low stability of the perchloric acid solution.

If an S_N1CB (conjugated base) mechanism were assumed, the peroxidation should lead to a more significant acid-dependence. The fairly low rate of the peroxidation reaction suggests an inner-sphere-type reaction.

Ion-exchange studies show that in 0.10 N sulphuric acid the peroxo-sulphato-titanium(IV) complex is present predominantly in cationic form, *ca.* 90% being bound to the cation-exchange resin, in comparison to only 10–15% for the anion-exchange resin in $\text{R}-\text{SO}_4$ form. This finding is in agreement with the observations of earlier authors if it is taken into consideration that the results of the previous investigations (mentioned in the introduction) were obtained under different experimental conditions as regards the titanium(IV), hydrogen ion and sulphate concentrations.

References

- [1] Mori, M., M. Shibata, E. Kyuna, S. Ito: *Bull. Chem. Soc. Japan* **29**, 904 (1956).
- [2] Babko, A. K., A. I. Volkova: *Zh. Obschs. Khim.* **2**, 1949 (1951).
- [3] Viallet, R.: *Compt. rend.* **252**, 1783 (1961).
- [4] Mühlebach, J., K. Müller, G. Schwarzenbach: *Inorg. Chem.* **9**, 2381 (1970).
- [5] Schwarz, R., H. Giese: *Z. anorg. allgem. Chem.* **176**, 209 (1928).
- [6] Patel, C. C., G. V. Jere: *J. Inorg. Nucl. Chem.* **20**, 343 (1961).
- [7] Vasil'ev, V. P., P. N. Vorob'ev: *Zh. Anal. Khim.* **22**, 718 (1967).
- [8] Kordes, E., F. Langenhoff: *Z. Elektrochem.* **62**, 914 (1958).

ИЗУЧЕНИЕ ОБРАЗОВАНИЯ КОМПЛЕКСОВ ПЕРОКСОТИТАНА(IV)

М. Вебер и Л. Й. Чани

Методом "stopped-flow" — спектрофотометрии изучено образование комплексов пероксотитана(IV) в 0.1н и 1н растворах перхлорной-, соляной- и серной кислот. Наибольшие скорости образования наблюдались в растворах серной кислоты обеих концентраций. Увеличение концентрации кислоты приводило к небольшим возрастаниям скорости образования.

Образование комплекса пероксотитана(IV) состава 1:1, который по криоскопическим данным представляет собой мономер, а по ионообмену — катион, происходит по второму кинетическому порядку и в 0.1 н растворе серной кислоты константа скорости образования при 25 °C равна $346 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$. Логарифм константы устойчивости комплекса равен 3.80

СИНТЕЗ И ОЧИСТКА ГЕКСАФТОРФОСФАТА КАЛИЯ

А. А. ОПАЛОВСКИЙ, И. И. СЕЙФУЛЛИНА и Т. В. ПЕТРОВА
Кафедра неорганической химии государственного университета, Одесса

(Поступило в редакцию 15 июля 1976 г.)

Проведена сравнительная оценка двух известных методов синтеза KPF_6 : сплавлением бифторида калия с пятихлористым фосфором и взаимодействием фторида калия с пятихлористым фосфором в среде жидкого фтористого водорода. Показано, что несмотря на определенные недостатки, последний метод обладает некоторыми преимуществами. Предложена более совершенная методика синтеза KPF_6 , в основу которой положен способ получения гексафторфосфорной кислоты. С целью определения оптимальных условий очистки гексафторфосфата калия изучена изотермическая растворимость в системах KPF_6 — KF — H_2O и KPF_6 — KCl — H_2O . Методами химического анализа, рентгенографии и ИК-спектроскопии доказаны индивидуальность и высокая чистота синтезированного KPF_6 .

Широта и специфичность областей применения гексафторфосфатов щелочных металлов в современной технике [1, 2] выдвигает на передний план необходимость направленного синтеза этих веществ в больших количествах высокой степени чистоты. Эта задача является довольно сложной и актуальной в настоящее время.

Рассмотрение описанных в литературе способов получения гексафторфосфатов щелочных металлов [3—6] позволяет объединить их в две основные большие группы:

а) «сухие» способы, сущность которых заключается в сплавлении фосфорсодержащих соединений с такими фторирующими агентами, как, например, гидрофториды;

б) способы, основанные на использовании неводных фторсодержащих сред. Здесь наибольший интерес представляет жидкий фтористый водород.

Нами был проведен синтез KPF_6 двумя методами, относящимися к вышеуказанным группам: сплавлением PCl_5 с KHF_2 (I) и взаимодействием KCl с PCl_5 в среде жидкого фтористого водорода (II).

В (I) пятихлористый фосфор фторируется бифторидом калия:



Выход гексафторфосфата калия в этом случае оказывается очень малым и не превышает 10% от теоретического. Последнее первоначально было объяснено частичным гидролизом PCl_5 влагой воздуха, приводящим к образованию примесей K_2PO_3F и KPO_2F_2 . Однако, проведение синтеза в инертной или, «осушенной» атмосфере существенно не увеличило выход продукта. Очевидно, основными являются трудности, связанные с отделением KPF_6 от KCl , обра-

зующегося в результате реакции. Указанные недостатки этого метода делают его практически непригодным для получения высокочистого KPF_6 .

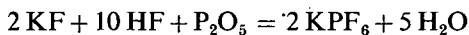
Во II исходные вещества фторируются жидким фтористым водородом:



Выход готового продукта здесь значительно выше. Однако, при использовании этого метода синтеза необходим значительный избыток фтористого водорода для обеспечения полноты выхода гексафторфосфата калия.

Мы предпочли воспользоваться методом получения гексафторфосфорной кислоты [6] и на его основе разработали метод синтеза KPF_6 из KF и P_2O_5 в жидком фтористом водороде. В этом случае не нужен большой избыток фтористого водорода, так как фторид-ион вводится с фторидом калия. Примесь может быть только фторид калия или его гидрофторид.

Процесс синтеза гексафторфосфата калия протекает по уравнению:



KF и P_2O_5 берутся в стехиометрических соотношениях, а жидкий фтористый водород в двукратном избытке. Первоначально готовился раствор фторида калия во фтористом водороде, близкий к насыщенному, к которому небольшими порциями добавлялась пятиокись фосфора. Все операции проводились в специальном фторопластовом сосуде, охлаждаемом до -70° . Гексафторфосфат калия выпадал сразу, избыток фтористого водорода сливался декантацией, а осадок высушивался в вакууме при комнатной температуре. Выход готового продукта близок к теоретическому, однако, химический анализ показал, что в нем содержится до 12% KF и 9% HF . Набор межплоскостных расстояний, полученных для исследуемого образца, указывает на то, что его структура близка к структуре KPF_6 (табл. I). Однако наблюдается некоторое искажение кристаллической решетки. Это искажение вызвано, очевидно, тем, что фторид калия (или его гидрофторид) не является просто механической примесью, а растворен в решетке гексафторфосфата калия.

Таким образом, разработанная нами методика синтеза KPF_6 обеспечивает высокий выход, однако существенно повысить при этом чистоту продукта не удается. Для получения KPF_6 высокой степени чистоты необходима дополнительная перекристаллизация. По условиям ведения перекристаллизации исключается сохранение в виде примеси гидрофторида калия и возможной

Таблица I

Межплоскостные расстояния и интенсивности

KPF_6 [10]		Продукт до перекристаллизации		Готовый продукт	
d (Å)	I/I ₀ (%)	d (Å)	I/I ₀ (%)	d (Å)	I/I ₀ (%)
4,41	34	4,51	35	4,40	15
3,81	100	3,92	100	3,81	100
2,69	32	2,76	23	2,70	12
2,31	22	2,34	12	2,30	9
2,22	20	2,25	7	2,22	3

примесью может быть только фторид калия. Однако, перекристаллизация не всегда обеспечивала получение продукта желаемого качества. Не исключено, что трудности очистки гексафторфосфата калия связаны с возможной изоморфной кристаллизацией его с фторидом калия.

Достаточно полные сведения об условиях разделения гексафторфосфата калия и хлорида или фторида калия можно получить при исследовании тройных систем KPF_6-KF-H_2O и $KPF_6-KCl-H_2O$. Поэтому, естественно, что изучение изотермической растворимости в вышеуказанных системах и составило предмет наших дальнейших исследований. Изотермическая растворимость была определена при 25° . Состав твердых фаз устанавливался по методу Скрейнемакера. Использовались следующие аналитические методики: K^+ определялся весовым методом в виде сульфата [7], хлор — аргентометрически [8], фтор — трилометрически с эриохромом черным Т [9], гексафторфосфат-анион — весовым методом в виде нитрониевой соли [3].

Результаты исследования изотермической растворимости в системах $KPF_6-KCl-H_2O$ и KPF_6-KF-H_2O приведены в табл. II, III и на треугольных диаграммах Гиббса — Розебома (рис. 1, 2).

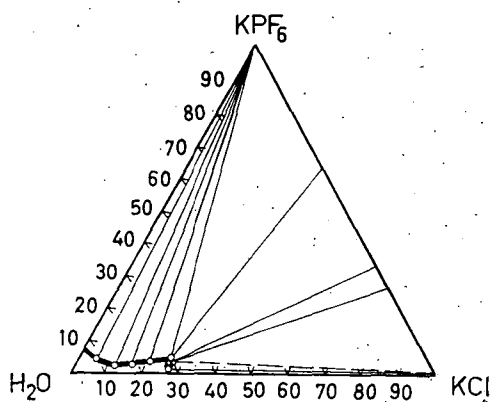


Рис. 1. Система $KPF_6-KCl-H_2O$.

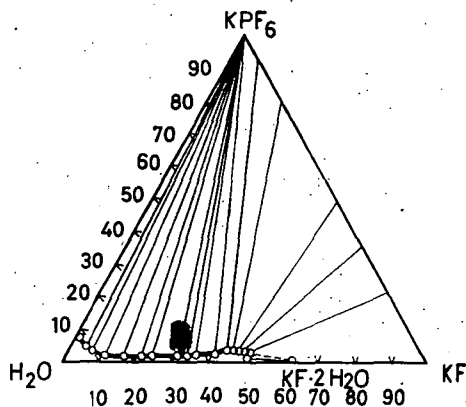


Рис. 2. Система KPF_6-KF-H_2O .

Система $KPF_6-KCl-H_2O$ относится к типу систем с простой эвтоникой и имеет два поля кристаллизации компонентов. Растворимость гексафторфосфата калия плавно понижается с увеличением концентрации хлорида калия до 3,9% KPF_6 при концентрации KCl , равной 11,3%, а затем, вновь несколько повышается до 5,8% KPF_6 при 24,9% KCl . При этой концентрации хлористого калия в растворе заканчивается первая ветвь изотермы системы $KPF_6-KCl-H_2O$. Состав твердых фаз, соответствующий этому участку изотермы по данным геометрической экстраполяции и химического анализа соответствует исходному KPF_6 (табл. IV).

Рентгенографически также было подтверждено, что твердые фазы в этом интервале концентраций представляют собой KPF_6 .

Таблица II

Система $KPF_6-KCl-H_2O$ (25 °C)

Точки изотермы	Состав жидкой фазы, %		Состав «остатка» %		Твердая фаза
	KCl	KPF_6	KCl	KPF_6	
1	5,3	4,9	1,3	95,1	KPF_6
2	11,3	3,9	0,5	99,4	
3	15,2	5,0	1,2	97,7	
4	21,4	4,9	1,5	98,0	
5	26,1	4,7	1,7	99,0	
6	25,1	6,1	60,0	36,5	Эвтоническая $KPF_6 + KCl$ смесь
7	24,6	5,6	30,5	63,2	
8	25,0	5,7	26,1	68,5	
9	25,2	2,8	86,2	1,1	KCl

Таблица III

Система KPF_6-KF-H_2O (25 °C)

Точки изотермы	Состав жидкой фазы, %		Состав «остатка», %		Твердая фаза
	KF	KPF_6	KF	KPF_6	
1	4,6	5,5	0,6	98,8	KPF_6
2	6,8	4,7	0,6	97,2	
3	10,6	2,8	0,3	96,8	
4	17,0	2,1	1,0	96,4	
5	21,0	2,1	3,4	89,1	
6	23,1	2,2	12,0	51,8	
7	32,0	2,2	8,4	75,0	
8	33,7	2,2	12,6	66,6	
9	40,1	4,2	5,5	86,1	
10	42,4	5,4	28,8	37,6	Фазы переменного состава
11	46,3	4,2	33,6	31,2	
12	47,2	3,5	47,0	13,0	
13	47,6	3,6	65,2	32,0	
14	48,1	3,5	61,5	11,2	
15	48,0	1,8	53,1	1,1	$KF \cdot 2H_2O$

Таблица IV

Химический состав твердых фаз в системе $KPF_6-KCl-H_2O$ *

KPF_6				KCl			
Найдено (точка 3)		Вычислено для KPF_6		Найдено (точка 9)		Вычислено для KCl	
K^+	PF_6^-	K^+	PF_6^-	K^+	Cl^-	K^+	Cl^-
21,2	78,7	21,2	78,8	52,4	47,6	52,4	47,6

* В таблице приведены средние результаты.

Дальнейшее увеличение концентрации хлорида калия в системе приводит к резкому снижению растворимости гексафторфосфата калия. На этом участке изотермы в качестве твердой фазы выступает хлорид калия (табл. IV). Штрихдиagramма выделенной твердой фазы в этой области полностью совпадает с литературными данными для KCl.

Так как гексафторфосфат калия и хлорид калия кристаллизуются в кубической сингонии с близкими параметрами кристаллической решетки, то предполагалось, что они могут образовывать твердые растворы. Поэтому особое внимание было уделено эвтонической точке. Пересечение нескольких лучей практически в одной точке изотермы растворимости (24,9% KCl и 5,8% KPF_6) однозначно указывает на наличие эвтоники, а соответствующие ей твердые фазы представляют собой обычные смеси двух солей. Данное заключение подтверждено и рентгенографически.

Изотерма растворимости в системе KPF_6 —KF— H_2O имеет три ветви. Первой ветви соответствует самое большое поле кристаллизации исходного гексафторфосфата калия (менее растворимый компонент системы), растворимость которого в присутствии фторида калия (с увеличением концентрации) сначала уменьшается до 2,1%, а затем несколько возрастает и достигает 5,4%. Твердые фазы, выделенные на этом участке, по данным химического анализа и рентгенографии представляют собой исходный гексафторфосфат калия (табл. V).

Таблица V

*Химический состав твердых фаз в системе KPF_6 —KF— H_2O **

KPF_6				$KF \cdot 2H_2O$			
Найдено (точка 6)		Вычислено для KPF_6		Найдено (точка 15)		Вычислено для $KF \cdot 2H_2O$	
K^+	PF_6^-	K^+	PF_6^-	K^+	F^-	K^+	F^-
21,2	73,7	21,2	73,8	41,6	20,1	41,6	20,8

* В таблице приведены средние результаты.

Вторая ветвь изотермы относится к области концентраций фторида калия от 42% до 48% и характеризуется веерообразным ходом лучей Скрейнмакерса. Такой характер лучей указывает на образование твердых растворов. Были выделены твердые фазы и проведен их химический анализ. Данные химического анализа указывают на образование фаз переменного состава.

Рентгенофазовое исследование показывает, что получены не смеси, а твердые растворы. Рассчитанные межплоскостные расстояния близки к таковым для KPF_6 , но параметры кристаллической решетки монотонно растут с увеличением содержания KF в твердом растворе.

Третья ветвь изотермы соответствует узкому полю кристаллизации $KF \cdot 2H_2O$, что было также подтверждено данными химического анализа и рентгенографически (табл. V).

Таким образом, изучение изотермической растворимости в системах KPF_6 —KCl— H_2O и KPF_6 —KF— H_2O позволило установить, что в первой

системе чистый гексафторфосфат калия может быть выделен практически из 20% растворов хлорида калия, а во второй — из растворов с 40% концентрацией фторида калия. При более высоком содержании хлорида или фторида калия происходит нежелательное образование либо смесей, либо твердых растворов. Однако, интервал концентраций фторида калия в растворе, при котором выделяется чистый гексафторфосфат калия значительно шире, чем в случае хлорида калия.

Полученные по системам $\text{KPF}_6\text{—KCl—H}_2\text{O}$ и $\text{KPF}_6\text{—KF—H}_2\text{O}$ данные явились основополагающими для определения условий перекристаллизации гексафторфосфата калия, полученного по разработанной методике.

Полученный гексафторфосфат калия был идентифицирован методами химического, рентгенофазового и ИК-спектроскопического анализов.

Данные химического анализа:

Получено, масс. %: K^+ — 21,26 (в виде сульфата)

PF_6^- — 78,72 (в виде нитрониевой соли).

Рассчитано для KPF_6 , масс. %: K^+ — 21,24;

PF_6^- — 78,76.

Сравнение рассчитанных межплоскостных расстояний с известными в литературе для KPF_6 показывает, что получен чистый гексафторфосфат в кубической модификации (табл. 1).

В ИК-спектре KPF_6 наблюдаются полосы поглощения характерные для асимметричного (840 см^{-1}) и деформационного (555 см^{-1}) колебаний связи P—F в ионе PF_6^- октаэдрической конфигурации. Полученные данные хорошо согласуются с литературными [11] и еще раз подтверждают индивидуальность полученного вещества.

Таким образом, проведенное исследование показало, что разработанный метод получения и очистки гексафторфосфата калия является достаточно эффективным.

Литература

- [1] *Jasinski, R. J.*: Electroanal. Chem. **26**, 189 (1970).
- [2] *Conti, F., G. Pistoia*: J. Appl. Chem. Biotechnol. **21** 77 (1971).
- [3] *Lange, W.*: Ber. **61B** 799 (1928).
- [4] *Lange, W., G. Krueger*: Ber. **65B** 1253 (1932).
- [5] Неорганические синтезы, изд. ИЛ, Москва, 1952, стр. 106.
- [6] *White, W.*: Encyclopedia of Chemical Technology, eds.: Kirk, R. E., Othmer, D. F., Interscience Publ., New York, 1951, Vol. 6. p. 711.
- [7] *Коренман, И. М.*: Аналитическая химия калия, «Наука», Москва, 1964, стр. 24.
- [8] *Крешков, А. П.*: Основы аналитической химии, «Химия», Москва, 1970, т. 2, стр. 322.
- [9] Ассортимент реактивов на фтор, НИИТЭХМС, М., 1970, стр. 32.
- [10] *Bode, H., H. Clausen*: Z. anorg. allg. Chem. **265** 229 (1951).
- [11] *Buhler, L., W. Bues*: Z. anorg. allg. Chem. **308** 62 (1961).

SYNTHESIS AND PURIFICATION OF POTASSIUM HEXAFLUOROPHOSPHATE

A. A. Opalovsky, I. I. Seifullina and T. V. Petrova

A comparative evaluation of the two well-known methods of synthesizing KPF_6 has been carried out:

1. by fusing potassium-hydrogen fluoride with phosphorus pentachloride, and;
2. by the interaction of potassium fluoride in the medium of liquid hydrogen fluoride.

It was shown that, in spite of certain drawbacks, the latter method possesses some advantages. An improved method of synthesizing KPF_6 , based on obtaining hexafluorophosphoric acid, has been suggested. To determine the optimum conditions for the purification of potassium hexafluorophosphate, the isothermal solubility in the systems $\text{KPF}_6\text{—KF—H}_2\text{O}$ and $\text{KPF}_6\text{—KCl—H}_2\text{O}$ has been studied. The individuality and high purity of the synthesized KPF_6 was proved by chemical analysis, X-ray analysis and IR-spectroscopy.

DIRECT GAS CHROMATOGRAPHIC DETERMINATION OF PROPIONYL CHLORIDE

By

D. KIRÁLY and A. PÉTER

Reaction Kinetics Research Group of the Hungarian Academy of Sciences,
Department of Inorganic and Analytical Chemistry, Attila József University, Szeged, Hungary

(Received 24 November, 1976)

With the use of a carrier gas dried on phosphorus pentoxide, propionyl chloride was determined directly on two columns packed with Kel-F Wax 10/200 or "Aroclor 1232" and squalane partition liquids on polytrifluoroethylene support. The relative retention referred to acetone is given not only for propionyl chloride, but also for C_1 and C_2 hydrocarbons, chlorine, phosgene, propionaldehyde, etc.

Introduction

Authors in general recommend indirect procedures for the gas chromatographic determination of the highly reactive acid chlorides. In the majority of these procedures the determination is based on the measurement of the free acid or of an ester. These methods could not be employed for the analysis of our systems, which contain besides propionyl chloride also hydrogen chloride, chlorine, ethyl chloride, etc.

Very few publications dealing with the direct determination of acid chlorides are to be found in the literature.

WASSECIK and NADEAU [1] separated acetyl chloride from various esters on a "DC 550" silicone oil/Chromosorb-W column. However, this procedure was developed for the quantitative determination of ethers only.

SIMONAITIS and GUVERNATOR [2] reported their experimental findings in work aimed at the direct analysis of acid chlorides. A "Teflon 6" column covered with 10 wt.% Carbowax 20 M-Terephthalic acid was used. The quantitative determination of decanoyl chloride could not be achieved on this column: it was found that when the flow rate of the helium carrier gas was decreased from 100 to 60 $\text{cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ the acid chloride peak was deformed to such an extent that its area increased by a factor of about 2.5 and in addition a pre-peak appeared. The phenomenon was

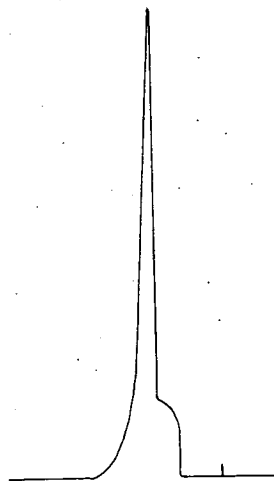


Fig. 1.

explained with the hydrolysis of the acid chloride by the water bound on the column.

Using nitrogen dried with silica gel as carrier gas, we obtained results similar to those of SIMONAITIS and GUVERNATOR in the analysis of propionyl chloride with 20 wt.% β , β' -oxydipropionitrile or 20 wt.% Kel-F Wax 10/200 columns on Chromosorb W support dried in vacuum at 150°C (see Fig. 1). This disturbing effect disappeared when the silica gel used to dry the carrier gas was replaced by phosphorus pentoxide. When the carrier gas dried in this manner was employed, propionyl chloride showed up in the form of its customary peak in the chromatogram. This proved that the water content of the carrier gas was responsible for the hydrolysis of the acid chloride. Because of the strong adsorptivity of the support, columns packed with Chromosorb W were not suitable for the analysis of acid chlorides even after phosphorus pentoxide drying.

KROSCWITZ, BALLA and TAKÁCS [3] too determined various acid chlorides directly in argon carrier gas on a column packed with 1.2 wt.% SE 30 on sodium chloride support.

Experimental

A gas chromatograph consisting of glass U-columns, Pye electric units and a Pye thermal conductivity detector was used with a 2 mV recorder.

The carrier gas was hydrogen dried with phosphorus pentoxide; its flow rate was varied between 25 and 90 cm³·min⁻¹. The results in this publication refer to a column temperature of 56°. The temperature of the detector was 57°.

Columns

Compounds used for gas chromatography were products of Carlo Erba.

a) "Kel-F" column

This was an 8.4 m long glass column with an internal diameter of 4 mm, charged with 3.3 wt.% Kel F-Wax 10/200 on polytrifluoroethylene support (because of its low wettability) having a particle size of 30–100 mesh.

b) "Aroclor" column

This was a column 6.8 m in length and 3 mm in internal diameter, charged with 2 wt.% "Aroclor 1232" and 0.1 wt.% of squalane on polytrifluoroethylene support.

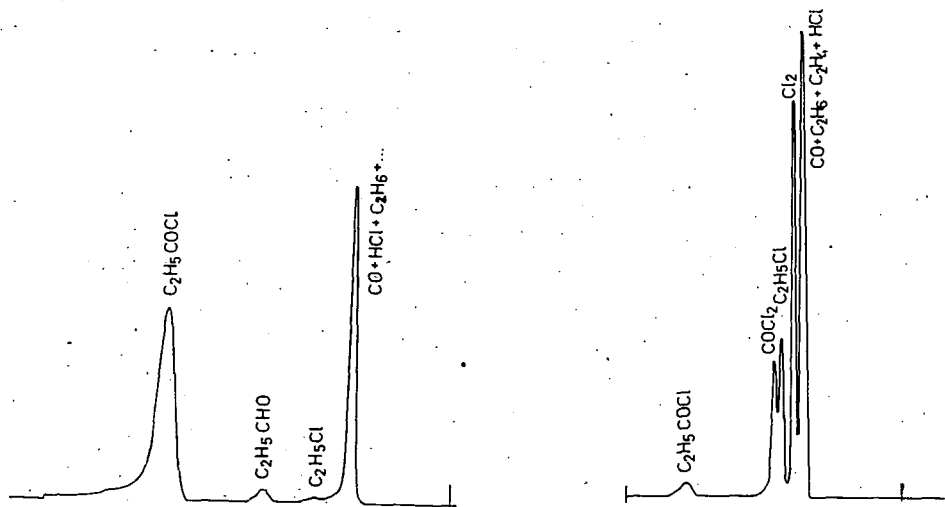
Results

With a carrier gas dried with phosphorus pentoxide, the above columns can be used for the direct qualitative and quantitative determination of propionyl chloride. By measuring the height of the peak it was possible to determine propionyl chloride samples containing 5×10^{-6} to 5×10^{-7} mole with an error of 5%.

A study was made of the separation of propionyl chloride, its decomposition products and other substances on the two columns. The retention data for the individual compounds were determined by applying the pure components individually and in mixtures. The data obtained are presented briefly below in order to illustrate the separation of different components on the two columns, and the chromatograms of some mixtures of different compositions are also given.

a) *Kel-F Wax*—polytrifluoroethylene column

Under the experimental conditions employed the C_1 and C_2 hydrocarbons (methane, ethane, ethylene) were not separated on the column; indeed, they appeared in a common peak together with carbon monoxide and hydrogen chloride. The



Figs. 2a, 2b

separation of chlorine from this peak was comparatively good. The peaks of phosgene and ethyl chloride were strongly superimposed. The column barely distinguished between propionaldehyde and acetone. Methyl ethyl ketone, diethyl ketone and propionic acid appeared as separate peaks after the propionyl chloride peak in the chromatogram. These results are illustrated in Figs. 2a and 2b.

The relative retentions referred to acetone and calculated from the net retention volumes are given in Table I.

At the temperature employed propionic acid exhibited a very long retention time and is therefore not included in the Table. In these experiments the flow rate of the carrier gas was $90 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$.

b) *Aroclor 1232*—polytrifluoroethylene column

On this column the common peak of the C_1 and C_2 hydrocarbons and carbon monoxide is slightly separated from that of hydrogen chloride, but butane can not be distinguished from chlorine. In contrast with the previous column, propionaldehyde

Table I

Relative retentions on "KEL-F" column

Substance	Relative retention
Methane	0.01
Ethane	0.01
Ethylene	0.01
Hydrogen chloride	0.01
Chlorine	0.17
Ethyl chloride	0.32
Phosgene	0.44
Propionaldehyde	0.91
Acetone	1.00
Propionyl chloride	1.70
Methyl ethyl ketone	2.35
Diethyl ketone	5.34

appeared separately from acetone, but phosgene and ethyl chloride yielded a common peak. The relative retentions referred to acetone and measured at a carrier gas flow rate of $25 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ are given in Table II.

Table II
Relative retentions on
„Aroclor” column

Substance	Relative retention
Carbon monoxide	0.00
Methane	0.00
Ethane	0.00
Ethylene	0.01
Hydrogen chloride	0.05
Butane	0.12
Chlorine	0.13
Vinyl chloride	0.15
Phosgene	0.29
Ethyl chloride	0.30
Propionaldehyde	0.63
Acetone	1.00
1,1-Dichloroethane	1.17
Propionyl chloride	2.13
1,2-Dichloroethane	2.73

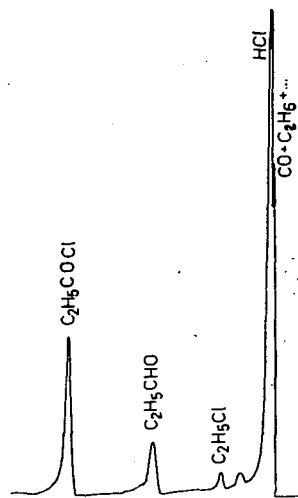


Fig. 3

Peak 3 was not identified in the chromatogram of Fig. 3, which illustrates the above findings.

The two columns described here are also suitable for the determination of other organic acid chlorides, provided that special care is devoted to the drying of the carrier gas.

References

- [1] Wasseciak, P., H. G. Nadeau: *Anal. Chem.* **36**, 764 (1964).
- [2] Simonaitis, R. A., G. C. Guvernator: *J. Gas Chromatog.* **5**, 527 (1967).
- [3] Kroschwitz, H., J. Balla, J. Takács: Lecture at Second Chromatographic Congress, Szeged, 11–14 September, 1972.

НЕПОСРЕДСТВЕННОЕ ГАЗО-ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПРОПИОНИЛ-ХЛОРИДА

Д. Ки́раль и А. Петер

Непосредственное определение хлорангидрида пропионовой кислоты проводили на двух колоннах с политрифторэтиленовым носителем и с „Kel-F Wax 10/200” и „Aroclor 1232 + squalan” неподвижными фазами соответственно, с применением газа-носителя, высушенного над фосфорным ангидридом. Кроме определения хлорангидрида пропионовой кислоты даны относительные времена элюции по ацетону для ряда других веществ: C_1 , C_2 углеводородов, хлора, соляной кислоты, этилхлорида, фосгена, пропионового альдегида и. т. д.

THERMAL STABILITY OF PERCHLORIC ACID

By

F. SOLYMOSI

Reaction Kinetics Research Group of the Hungarian Academy of Sciences, Szeged

(Received January 25, 1977)

Studies related to the homogeneous and heterogeneous thermal decomposition as well as to the high temperature reaction of perchloric acid are reviewed. A critical survey of the reaction mechanisms is given.

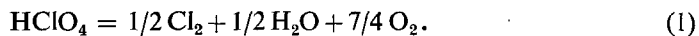
Introduction

In the last decade there has been considerable interest in the chemistry of perchloric acid mainly because it is the primary dissociation product of ammonium perchlorate, the most widely used solid oxidizer. It has been assumed that perchloric acid and/or its reactive decomposition products play a predominant role in the oxidation processes of ammonium perchlorate. The study of the reactions of perchloric acid and the elucidation of their kinetics and mechanism therefore provides very valuable information for the evaluation of the decomposition mechanism of ammonium perchlorate. The aim of the present paper is to summarize the considerable experimental material obtained in this field with emphasis on the more important results and conclusions.

Liquid phase decomposition of HClO_4

Very varied opinions have been expressed on the thermal stability of perchloric acid in the early literature. Recent investigations have not confirmed the high instability of even anhydrous perchloric acid and its explosibility was attributed to the presence of Cl_2O_7 .

The thermal decomposition of perchloric acid was studied first in the liquid phase. ZINOVJEV *et al.* studied the reaction by measuring the volume of oxygen evolved [1]. The decomposition can be described by the following reaction equation



The reaction



does not play any important role. They could detect a small amount of chlorine oxides as intermediates. The decomposition curve consisted of three stages:

- (i) time lag, where no detectable decomposition occurs,
- (ii) acceleration period,
- (iii) decay period.

From the temperature dependence of the maximum rate of oxygen evolution, 22.2 kcal/mole activation energy was obtained. Some decomposition curves of the perchloric acid in liquid phase are shown in Fig. 1.

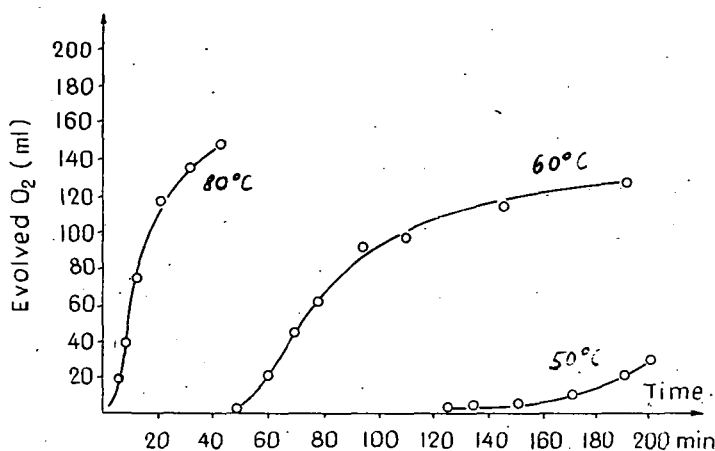


Fig. 1. Thermal decomposition of liquid perchloric acid at various temperatures [1].

In a study by TSENTSIPER [2] activation energy of 22.5 kcal/mole was calculated. The dilution of HClO_4 influenced the rate of decomposition; this observation served as one of the clues in evaluating the mechanism of decomposition. This phenomenon was attributed to a decrease in the concentration of the covalent form of HOClO_3 and to an increase in the concentration of the acid form, ClO_4^- , which is more stable than the previous one. The first step of decomposition is the rupture of the $\text{HO}-\text{ClO}_3$ bond, which is followed by a chain reaction.

The analysis of the dependence of the induction periods upon the temperature yielded a value of 32.6 kcal/mole [3]. The induction period increased with the acid concentration. The activation energy of the decomposition, however, was independent of the concentration of the acid in the range between 84.8 and 100%. In a similar way, an activation energy of 32.5 kcal/mole was obtained for the decomposition of $\text{HClO}_4 + \text{Cl}_2\text{O}_7$ mixtures. For the acceleration period an activation energy of 22.5 kcal/mole was calculated.

These values approached quite closely the value obtained for the decomposition of Cl_2O_7 in the gas phase. An interesting result of this work was that the addition of inhibitors, such as trichloroacetic acid and carbon tetrachloride, reduced the rate of decomposition. A similar observation was recorded by MISSAN and SUKHOTIN [4] in the presence of chloral hydrate.

Based on the above observations and on the fact that the activation energies of the decomposition of anhydrous perchloric acid and Cl_2O_7 in the gas and in the liquid phases are practically the same, ZINOVJEV [3] has assumed that the rate of decom-

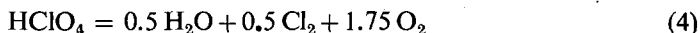
position of perchloric acid is determined by the formation and subsequent decomposition of Cl_2O_7



The reaction is promoted by the tendency of perchloric acid to form a hydrate. This suggestion, however, is not supported by the decomposition characteristics of Cl_2O_7 which are basically different from those of the anhydrous acid [5, 6].

Gas phase decomposition of HClO_4

The first detailed kinetic investigation on the thermal decomposition of perchloric acid in gas phase was carried out by LEVY [7]. His results showed that perchloric acid is stable below 200 °C. A slow decomposition in the static system was observed at 200 °C. The reaction was followed by measuring the rate of chlorine formation colorimetrically. In the temperature range 210 and 400 °C the equation



represents the sole stoichiometry of the decomposition. Between 200 and 350 °C the reaction was found to be first order. The Arrhenius plot of the data shows two lines of different slopes (Fig. 2); one between 200 and 315 °C and another between 315 and 400 °C. The slope in the low temperature range corresponds to 10 kcal/mole activation energy while the slope in the high temperature range and the rate

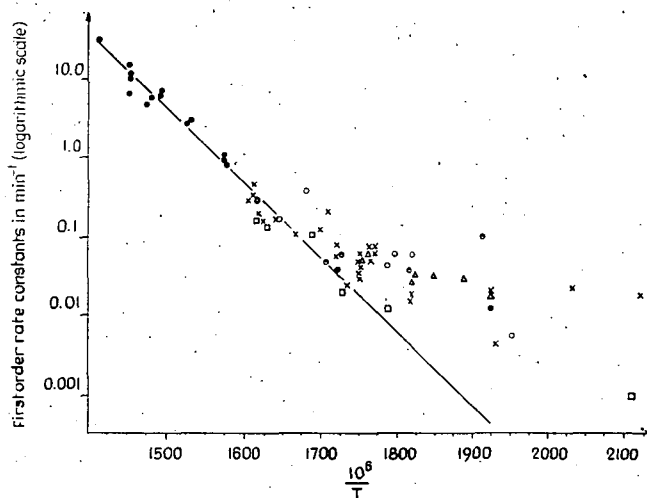


Fig. 2. Arrhenius diagram of the decomposition of perchloric acid vapour [7].

- | | | | |
|---|------------------------------|---|---------------------|
| × | Runs without special washing | △ | Runs with inert gas |
| ○ | Pre-rinsed runs | ⊙ | Packed runs |
| □ | Runs in quartz | ● | Flow system runs |

constants of flow rate measurements yielded 45.1 kcal/mole activation energy. On investigating the effect of the surface and its treatment it was concluded that the surface of the reaction vessel was very important between 200 and 310 °C, but its influence was insignificant above this temperature. Small amounts of water exhibited a moderate inhibiting effect without influencing the kinetics significantly.

LEVY postulated the following mechanism for the decomposition of perchloric acid. The primary step of decomposition was assumed to be



followed by the fast steps

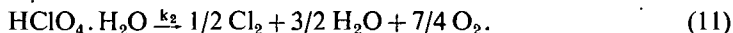
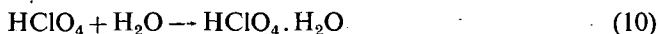
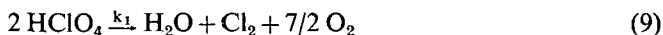


For the heat of reaction of the first step 40.3 kcal/mole was obtained using the heats of formation of $\text{HOClO}_3(\text{g})$ - 2.3 kcal/mole, $\text{HO}(\text{g})$ 8.96 kcal/mole and of $\text{ClO}_3(\text{g})$ 37 kcal/mole. This is somewhat higher than the measured activation energy.

The thermal decomposition of anhydrous perchloric acid in the gas phase has been studied by SIBBETT *et al.* and DIETZ [8-10]. Unfortunately the results of SIBBETT were published in special reports which had only a restricted distribution. Some details can be found, however, about this investigation in a review by PEARSON [11].

SIBBETT and LOBATO [8] found that decomposition takes place in the direction of chlorine formation. The reaction at 200 °C was found to be of the second order up to 70-80% decomposition and then of the first order up to 95% decomposition. With the increase of the reaction temperature the predominance of second order kinetics decreased. They observed that both the first and second order rate constants increased as the surface to volume ratio increased. In an extensive study at temperatures between 150 and 260 °C the amount of evolved chlorine was found to be proportional to the quantity of decomposed acid.

Computer calculation showed that the reaction scheme best fitting the data is



Assuming that these reactions occur on the reactor surface the following rate equation was obtained

$$\frac{-d[\text{HClO}_4]}{dt} = 2 k_1 [\text{HClO}_4]^2 + \frac{k_2 [\text{HClO}_4][\text{H}_2\text{O}]}{1 + K_B [\text{H}_2\text{O}]} \quad (12)$$

where K_B is the equilibrium constant for the adsorption of some inhibiting species (probably water) on the surface.

Further consideration suggested that the reaction proceeds according to a mechanism in which perchloric acid is weakly adsorbed and the surface covered only slightly. The rate equation for the initial bimolecular process is

$$V_1 = 2 k_1' k^2 [\text{HClO}_4]^2, \quad (13)$$

where k_1 is the experimental rate constant which is equal to $k_1' K^2$, and K is the equilibrium constant for the adsorption of perchloric acid on glass. The activation energy of the decomposition can be expressed as

$$E_{a1} = E_T - 2 \lambda_{\text{HClO}_4} \quad (14)$$

where E_T is the true activation energy of decomposition of perchloric acid in the homogeneous vapour phase and λ_{HClO_4} is the heat of adsorption of perchloric acid.

Two species, namely perchloric acid and water (as the inhibiting reaction product), were considered in the adsorption process. If they compete for the same sites, the correlation

$$E_{a2} = E_T - \lambda_{\text{H}_2\text{O}} \quad (15)$$

is valid, but if they are adsorbed on two different sites of the surface, *i.e.* in the case of competitive adsorption, the equation,

$$E_{a2} = E_T - \lambda_{\text{H}_2\text{O}} - \lambda_{\text{HClO}_4} \quad (16)$$

becomes dominant. For E_{a1} and E_{a2} the experimentally determined values were 13.4 and 20.5 kcal/mole. For the heat of adsorption of water on pyrex glass the value is 13.3 kcal/mole. When SIBBETT *et al.* made this calculation, only the activation energy for liquid phase decomposition, 32.8 kcal/mole, was available. Using this value for E_T they obtained 9.7 kcal/mole for the heat of adsorption of perchloric acid. By substitution of this value along with the others in equations (15, 16) they obtained 33.8 and 43.4 kcal/mole, respectively. They concluded that the competitive adsorption was more probable.

Recalculation of these values, however, with the activation energy of the homogeneous decomposition of perchloric acid in the gaseous phase (45.1 kcal/mole) resulted in 33.8 and 49.65 kcal/mole, from which PEARSON [11] concluded that the non-competitive adsorption process is the more probable one.

A recent work of GILBERT and JACOBS [12] studying the effects of different pretreatments of the Pyrex glass reaction vessel has thrown more light on the heterogeneous nature and on the mechanism of the decomposition of perchloric acid.

Pretreatment of the reaction vessel involved:

- a) annealing,
- b) washing with a mixture of concentrated sulphuric acid and potassium permanganate, followed by washing with a mixture of nitric acid and hydrogen peroxide,
- c) coating with boric acid.

In agreement with the previous workers, GILBERT and JACOBS found that the reaction is essentially of the first order in the temperature range studied, *i.e.* between 279 and 471 °C in annealed, aged and washed reaction vessels. A slightly autocatalytic decomposition was found, however, in the washed vessel. A significant

deviation from first order kinetics was observed at high conversions in the intermediate temperature range.

The rate constants obtained using the annealed reaction vessel lie on a curve, while those for the washed vessel correspond more closely to a straight line (Fig. 3). At high temperatures the curve approaches this line. In their interpretation of this phenomenon the authors assumed that there are two parallel reactions, a homogeneous one which predominates at high temperatures and a heterogeneous one which predominates at low temperatures.

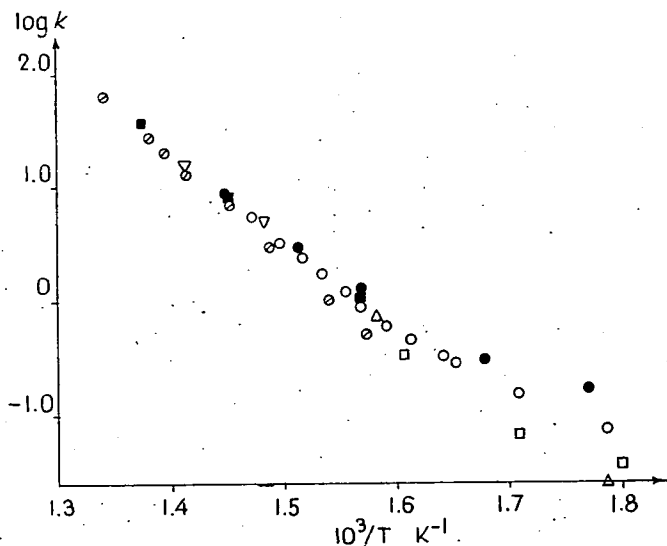


Fig. 3. Arrhenius diagram of the first order rate constants of the thermal decomposition of perchloric acid [12]. \circ annealed reaction vessel I; \square annealed reaction vessel I, aged; \triangle aged reaction vessel I, packed; ∇ washed reaction vessel I; \oslash washed reaction vessel II; \blacksquare reaction vessel IV, annealed. The rate constant k is given in min^{-1} .

In the reactors which have not been annealed the heterogeneous reaction is the predominant one up to the highest temperatures. The specific rate constant for the heterogeneous reaction on freshly annealed pyrex glass is given by

$$k = 125 \exp[-16,000/RT] \text{s}^{-1} \text{cm}^{-2}. \quad (17)$$

It has been assumed that the homogeneous reaction in the gas phase is a simple unimolecular reaction and the proposed mechanism is essentially the same as has been put forward by LEVY. For the low temperature heterogeneous decomposition various models have been considered:

(i) Heterogeneous decomposition is of the first order on Pyrex glass. This model fails to explain both the deviations from first order kinetics at high conversion and the unfavourable effect of packing the reactor with glass wool.

(ii) As a possible reason the heterogeneous removal of the hydroxyl radical was suggested, assuming that the OH radicals are responsible for half of the decomposition of perchloric acid and that the bimolecular heterogeneous removal of OH radicals is competitive.

The rate equation derived for the steady state is

$$-\frac{d[\text{HClO}_4]}{dt} = [k_1 + k'_1][\text{HClO}_4] + \frac{k_2^2[\text{HClO}_4]^2}{k_3} \quad (18)$$

k_1 = rate constant of reaction (5)

k'_1 = rate constant of the heterogeneous reaction (5)

k_2 = rate constant of reaction (6)

k_3 = rate constant of the bimolecular reaction of OH radicals.

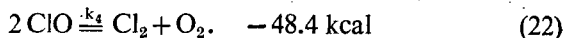
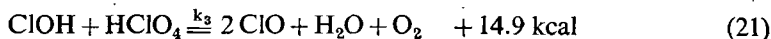
A certain difficulty was caused by the fact that increasing the rate of the latter process increase of the surface area would result in a reduced decomposition rate. Nevertheless, this model was dismissed, since the above process would play an important role if the reaction had to a significant degree a second order character; but this is so only at very high partial pressures of perchloric acid.

(iii) The mechanism of the decomposition of perchloric acid containing the least unexplained features involves a chain reaction and termination steps.

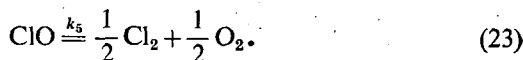
In spite of its non-reactivity the ClO radical was assumed as a possible chain carrier. It might be formed in the reaction



and in the corresponding heterogeneous reaction. The further steps are the following:



This model explains the observed departures from the first order behaviour only if the ClO radicals — in addition to the homogeneous termination step (22) — are removed heterogeneously by the reaction



The following simplified rate equation was derived:

$$-\frac{d[\text{HClO}_4]}{dt} = \left[k' - \frac{k_2 k_5}{k_4} \right] [\text{HClO}_4] + \frac{k_2^2}{k_4} [\text{HClO}_4]^2 \quad (24)$$

where

$$k' = k_1 + k'_1$$

In this case, increase of the surface area increases both k'_1 and k_5 ; thus the overall rate may either increase or decrease, depending upon the relative effects. Kinetic data for the decomposition of HClO_4 are collected in Table I.

Table I
Kinetic data of the homogeneous decomposition of perchloric acid

State	Concentration, %	Temp. range, °C	Activation energy kcal/mole	Kinetic equation	Frequency factor, s^{-1}	References
Liquid	85.5–100 $\text{HClO}_4 + \text{Cl}_2\text{O}_7$		22.2	W_{\max}		[1]
			22.5	W_{\max}		[2]
			32.6	τ_0		[2]
			32.5	τ_0		[2]
Gas	72.4	200–310	22.5	rate of acceleration period	$5.8 \cdot 10^{13}$	[2]
			10.0	first order (HT)		[7]
		315–400	45.1	first order (HM)		[7]
		279–350	16.0	first order (HT)		[12]
		355–471	43.0	first order (HM)		[12]
		150–260	8.9	second order (HT)		[9]
		150–260	21.3	first order (HT)		[9]

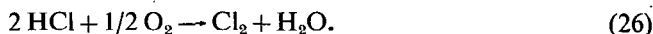
W_m = rate maximum; HT = heterogeneous decomposition on the wall; τ_0 = induction period; HM = homogeneous decomposition.

Mass spectrometric studies

The thermal decomposition of perchloric acid has been studied also by mass spectrometry [13]. At about 1000 °C the reaction is mainly heterogeneous and the predominant mode of decomposition is



The presence of HCl was explained in terms of the following equilibrium



No intermediates were found.

The mass-spectrometric investigations of FISCHER [14] on the thermal decomposition of perchloric acid resulted in a different picture. On admission of constant boiling (72 wt. %) perchloric acid into the mass spectrometer there was an initial conditioning period of several hours during which the predominant peaks were those of HCl and O_2 . These peaks gradually decreased to be replaced by the reproducible mass spectrum. This is shown in Table II.

Table II

Electron impact mass spectra of perchloric acid (72%) [13, 14]

m/e	Species	% of the ClO_2^+ peak	% of the HClO_4^+ peak
28	N_2, CO	0.045	
32	O_2	0.09	1.57
35	^{35}Cl	0.09	6.08
36	H^{35}Cl	0.1	25.6
37	^{37}Cl	0.029	1.86
38	H^{37}Cl	0.038	8.51
44	CO_2	0.083	—
51	^{35}ClO	0.281	3.09
52	H^{35}ClO	0.024	2.18—6.17
53	^{37}ClO	0.097	1.21
54	H^{37}ClO	0.007	0.88—2.08
67	$^{35}\text{ClO}_2$	0.69	4.66
68	$\text{H}^{35}\text{ClO}_2$	0.024	0.39—0.94
69	$^{37}\text{ClO}_2$	0.236	2.05
70	$\text{H}^{37}\text{ClO}_2$	0.014	0.57
74	$^{37}\text{Cl}_2$		0.11
83	$^{35}\text{ClO}_3$	1.00	2.15
84	$\text{H}^{35}\text{ClO}_3$		0.28
85	$^{37}\text{ClO}_3$	0.34	0.95
86	$\text{H}^{37}\text{ClO}_3$		0.08
100	$\text{H}^{35}\text{ClO}_4$	0.646	1.00
102	$\text{H}^{37}\text{ClO}_4$	0.215	0.34

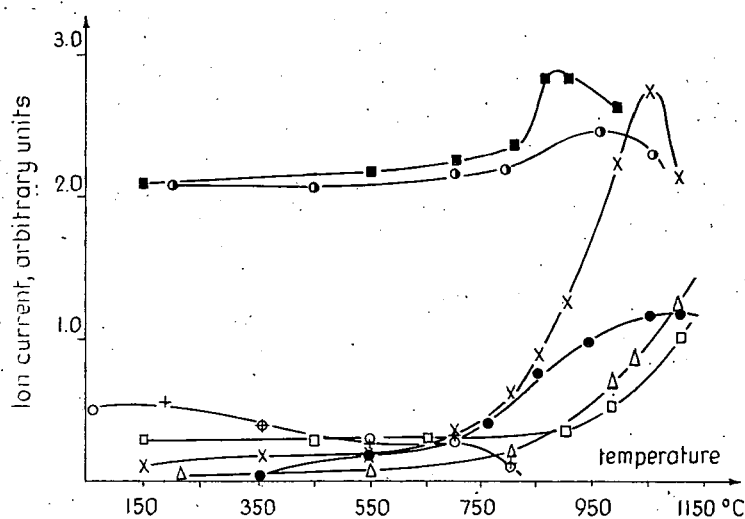
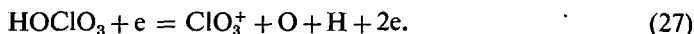


Fig. 4. Thermal decomposition of perchloric acid at various temperatures followed by electron impact mass spectrometry [14]. O, HClO_4 ; +, ClO_3 ; ●, O_2 ; Δ, Cl_2 ; □, HCl ; X, ClO ; ○, HOCl . For clearer presentation the curves for ClO_2 and HOCl have been raised by 2 units.

Fig. 4 shows the change in ionic current as the function of temperature for different ions in the mass spectrum of perchloric acid. The curves were divided into three zones. The first, at about 800 °C, was ascribed to the decomposition of HClO_4 and to the decrease in HOClO_3^+ and ClO_3^+ . The ClO_3^+ ion observed in the first phase of decomposition resulted presumably from the dissociative ionization reaction



The second zone, at about 950 °C, is associated with the pyrolysis of ClO_2 , with the decrease of ClO_2^+ , and the third, at about 1100 °C, with the decomposition of ClO .

There was no indication of a heterogeneous reaction, nor evidence of the reaction



suggested by MAJER and HEATH [13].

No peaks corresponding to Cl_xO_y ($x > 1$), to the ClO_2 isomer $\text{Cl}-\text{O}-\text{O}$, or to the ClO_3 radicals were observed.

The proposed scheme for the decomposition of perchloric acid vapour is as follows:



The radicals might dimerize (Cl , O) or react on the wall (Cl , ClO , OH) yielding HCl , ClOH , H_2O .

The main intermediate of decomposition is the ClO radical which arises primarily from the ClO_3 radical. ClO_2 was not considered as an important source of ClO radicals. It is assumed that ClO radicals are responsible for the enhanced reactivity of perchloric acid — fuel flames.

The data collected in Table II show that due to electron impact a significant fragmentation of perchloric acid occurs in the ionization chamber of the mass spectrometer. This fact causes a considerable difficulty when mass spectrometry is applied to the analysis of the reaction products of compounds containing perchloric acid, especially in the case of ammonium perchlorate decomposition. Unfortunately, the lowering of the electron beam energies yielded almost the same spectra. The method of field-ionization provided a solution to this problem.

In the case of field-ionization the molecules on the metal surface are ionized due to an extremely high electrostatic field ($> 10^7 \text{ V/cm}$). The positive ions thus formed are immediately accelerated into the mass analyzer by an external field. Since there is only a small energy transfer from the impinging particles, field ions have little or no excess energy left to cause fragmentation. The relative parent molecular ion intensities of the unstable parent compounds are considerably enhanced compared to the 70 eV or low voltage electron impact ionization.

As a first attempt in this line, SOLYOSI and BLOCK [16] investigated the field ionization of perchloric acid. The basic aim was to work out experimental conditions under which the field ionization of perchloric acid occurs with practically insignificant fragmentation.

Platinum and tungsten with a radius of curvature of 500 to 2000 Å were tested as field emitters. These were introduced into the field ion source connected to a tungsten loop for heating and temperature control. The field ion source was connected to a CH4 Atlas MAT mass-spectrometer.

The following factors were examined: (i) effect of the field; (ii) effect of the partial pressure of perchloric acid; (iii) effect of water; (iv) effect of temperature.

Both Pt and W tips were stable enough for the field ionization of perchloric acid. After a certain conditioning period, the field ion current showed a remarkable stability and the Pt-tip had a life-time of more than 100 hours of operation. Some field ion mass spectra are shown in Table III. If the electron impact and field ion mass spectra are compared, it appears that the latter are significantly simpler with a much less pronounced fragmentation on both metal tips. In addition however, there are ions in the field ion mass spectra which never appear in electron impact spectra. These are $\text{H} \cdot \text{HClO}_4^+$, $\text{HClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}^+$, $\text{HClO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}^+$, $\text{HClO}_4 \cdot \text{H}_3\text{O}^+$ and ClO_4^+ ions. The intensities of HClO_4^+ , $\text{HClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}^+$ and their ratios are shown as function of the applied field in Fig. 5.

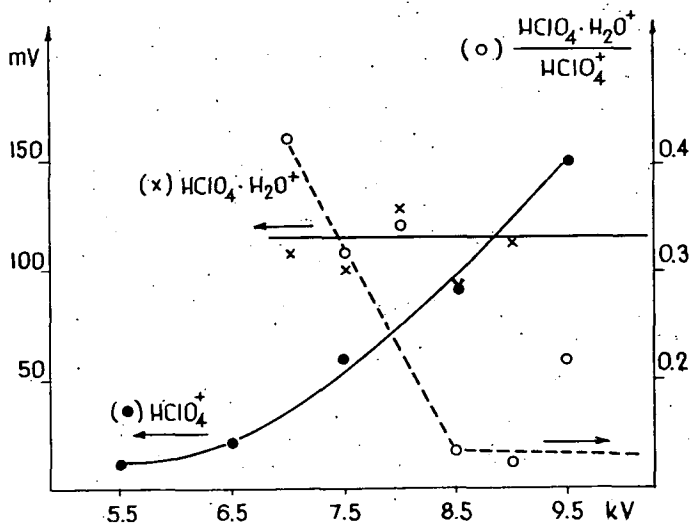


Fig. 5. Intensities of HClO_4^+ , $\text{HClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}^+$ and their ratios as functions of the applied field. Tungsten emitter, $T = 25^\circ\text{C}$, $p_{\text{HClO}_4} = 4 \cdot 10^{-5}$ torr [16]

The intensity of HClO_4^+ ions increased continuously with increasing field; the contribution of the hydrated perchloric acid ions, however, remained constant.

In the case of W the main fragment ions were the ClO_3^+ ions. The dependence of the absolute and relative intensities of ClO_3^+ ions upon the applied field is shown in Fig. 6.

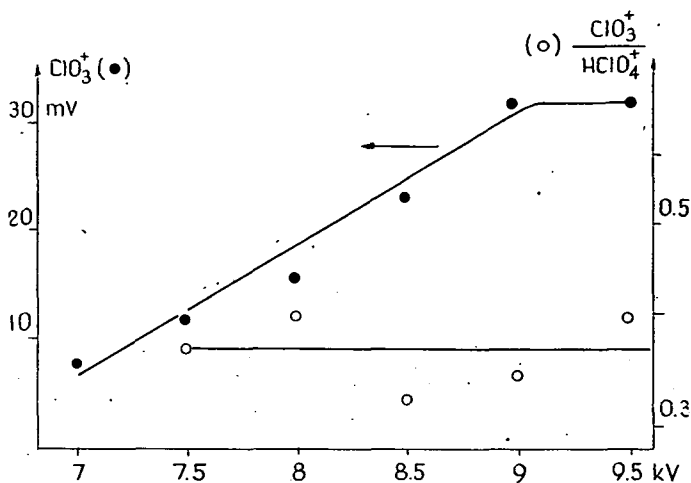


Fig. 6. Absolute and relative intensities of ClO_3^+ . Tungsten emitter, $T = 25^\circ\text{C}$, $p_{\text{HClO}_4} = 4 \cdot 10^{-5}$ torr [16].

Table III

Field ionization mass spectra of HClO_4
on W and Pt emitters, [16].

m/e	Species	as % of the HClO_4 peak	
		W	Pt
32	O	—	3.7
35	^{35}Cl	—	—
36	H^{35}Cl	1.43	4.6
51	^{35}ClO	0.33	0.77
52	H^{35}ClO	0.44	4.00
55	$\text{H}_3\text{O} \cdot (\text{H}_2\text{O})_2$	24.39	1.0
67	$^{35}\text{ClO}_2$	9.89	3.0
68	$\text{H}^{35}\text{ClO}_2$	2.96	—
70	Cl_2 , $\text{H}^{37}\text{ClO}_2$	0.93	1.2
83	$^{35}\text{ClO}_3$	39.56	6.3
84	$\text{H}^{35}\text{ClO}_3$	—	—
99	$^{35}\text{ClO}_4$	2.63	0.46
100	$\text{H}^{35}\text{ClO}_4$	100	100.0
101	$\text{H}^+ \cdot \text{H}^{35}\text{ClO}_4$	—	2.9
118	$\text{HClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}^+$	33.1 (7.5 kV)	—
136	$\text{HClO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}^+$	12.0 (7.5 kV)	—

Pressure of HClO_4 (72%) = $4 \cdot 10^{-5}$ torr, u_0 (field) = 9.5 kV

It appears that the field ionization mass spectra of perchloric acid are significantly different on Pt and W tips resp. The basic differences are:

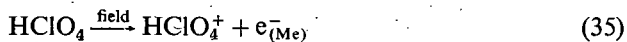
- (i) The fragmentation of the HClO_4^+ ion is much greater on W tips than on Pt tips.

- (ii) In the case of Pt emitter there was no convincing indication of the formation of either $\text{HClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}^+$ or $\text{HClO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}^+$ ions; on the W emitter these ions could be easily identified.
- (iii) Only extremely small amounts of $\text{H} \cdot \text{HClO}_4^+$ ions were formed on the W emitter.

From the comparison of the relative intensities of field ions two phenomena have emerged. First, the ionization probabilities of different neutral compounds at or near the surface are different. Thus, field ion intensities will not allow a quantitative comparison of neutral concentrations. If the ionization step is merely an electron tunneling into the emitter tip, ionization potentials may be a rough indication of the order of detectability: ClO_2 (10.7 eV); ClO (11.1 eV); ClO_3 (11.7 eV); HClO_4 (13.4 eV); O_2 (12.06 eV); H_2O (12.6 eV). Accordingly, the most interesting chlorine oxides may be easily detected and have a commensurable ionization probability which is somewhat higher than that of HClO_4 and water.

Secondly, the ionization at a field intensity of 10^7 to 10^8 V/cm may occur either with or without chemical surface interaction at a distance of several Å from the emitter surface. Since the emitter material has a specific influence, most of the observed processes will be induced by surface interaction at a high electric field. On the other hand, not all of the detected ions are related to these processes. The occurrence of metastable ions, as in the case of the reaction $\text{HClO}_4^+ \rightarrow \text{ClO}^+ \dots$, is convincing evidence of a homogeneous decay process.

The HClO_4^+ and H_2O^+ ions are formed by tunneling of an electron into the emitter



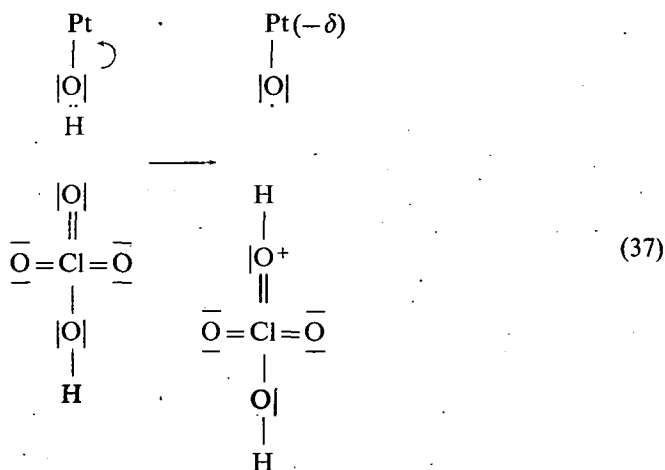
The process is promoted by intermolecular interactions, but not necessarily affected by some particular surface structure. Since the ionization potential of water is lower, its field ionization probability exceeds the ionization of perchloric acid.

The different behaviours of Pt and W tips were ascribed to their different chemical properties. The study of the field ionization of H_2O indicated a great difference between the two emitters and pointed to the great importance of the adsorption layer of water in the formation of different associates such as H_3O^+ , $\text{H}_3\text{O}^+ \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{H}_3\text{O}^+ \cdot (\text{H}_2\text{O})_2$ and $\text{H}_3\text{O}^+ \cdot (\text{H}_2\text{O})_3$. The probability of the formation of these ions depended sensitively on the field which influenced the adsorption layer.

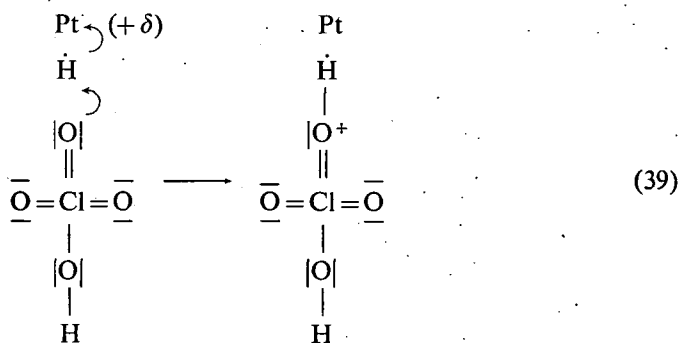
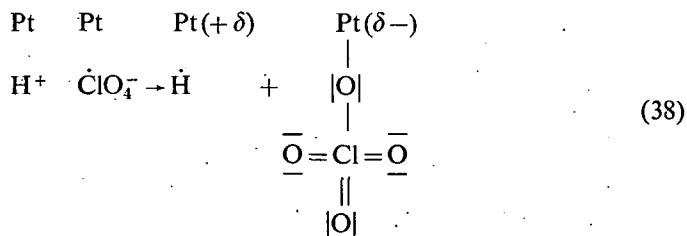
It was noticed that the surface of W tips is partially oxidized during the interaction with perchloric acid. This surface oxidation is very fast and occurs even at the very beginning of the interaction of perchloric acid and metal tip. As the field ion mass spectra show, the formed tungsten oxides evaporate at higher field and thus the W surface is regenerated and oxidized again. It was assumed that the affinity of the W emitter to water, and more likely, the affinity of partially oxidized W to water is much larger than that of the Pt surface. The fact that the ions of mono and dihydrate perchloric acid were formed only on W tip was attributed to the pronounced adsorption of water. The formation of ions of hydrated perchloric acid on W surface was described by interaction of HClO_4 with surface H_2O molecules without attached protons, by simple electron transfer. For this mechanism a heavily oxidized metal surface is required. The importance of the oxidized state of the W surface for the for-

mation of ions of hydrated perchloric acid is indicated by the observation that on W tips which have been treated with HClO_4 at higher temperatures for still deeper oxidation, the intensities of $\text{HClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}^+$ and $\text{HClO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}^+$ increased and even exceeded that of HClO_4^+ at room temperature.

On the platinum surface water will be less strongly adsorbed and be ionized as H_2O^+ , H_3O^+ or $\text{H}_3\text{O}^+ \cdot (\text{H}_2\text{O})_n$. The formation of the protonated monomer is probably due to surface hydroxyls:



or to a dissociatively adsorbed perchloric acid molecule



Both these mechanisms would explain the presence of $\text{H} \cdot \text{HClO}_4^+$ ions and the absence of hydrated molecules on Pt emitters.

A further question is the origin of the other ions beside the parent ions. It is to be noted that the product distribution of HClO_4^+ field ion fragmentation differed markedly from that of the heterogeneous catalytic decomposition of perchloric acid followed by field ion mass spectrometry. The formation of the fragment ions was tentatively explained by the decomposition of HClO_4^+ ion in the adsorption layer. There was only very little decomposition of HClO_4^+ ion on the way from the emitter to the detecting chamber. Actually a metastable ion indicating this kind of process was found only in one case.

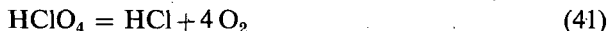
Catalytic decomposition of perchloric acid vapour

The first direct evidence of the catalytic effect of oxides on the decomposition of perchloric acid was published in 1968 [17]. Chromium oxide was found to be the most active catalyst and its effect has later been studied in more detail [18]. Its excellent catalytic action was manifest even when only a small amount of it was incorporated into the surface layer of tin dioxide, which is a considerably less active catalyst [19]. In more detailed studies the vapour phase decomposition of perchloric acid has been investigated with all oxides already studied in the decomposition and combustion of ammonium perchlorate [20, 21]. The experiments were carried out in a flow system using N_2 as carrier gas.

Depending upon the nature of cations, oxides catalyze the decomposition of perchloric acid vapour in different temperature ranges. The chemical analysis of the gaseous products revealed that the decomposition of perchloric acid on most of the catalysts takes place according to the process:



The reaction



occurred only to a limited extent. A considerable amount of ClO_2 was found, however, on chromium oxide, which decomposed perchloric acid at temperatures as low as 130°C .

The amount of chlorine dioxide increased from 130°C to 155°C ; above 160°C , however, it suddenly decreased. This observation suggests that Eq. (40) reflects only the end-state of the reaction on other oxides, and that the unstable chlorine oxides formed during the reaction decompose into chlorine and oxygen either on the catalyst or in the heated reactor space. The initial activities (in terms of percentage conversion) of the catalysts generally decreased after the first few measurements; however, in the later stages they remained practically constant (Fig. 7). On Cr_2O_3 , below 160°C , a slight decrease in activity was noticed. Above 170°C , however, activity decreased gradually, and no constant activity was reached even after several hours. In the temperature range of AP decomposition, *i. e.* between 200 and 350°C , the decrease in activity was so pronounced that after a reaction time of 2 hours the activity measured at 260°C was lower than at 180°C .

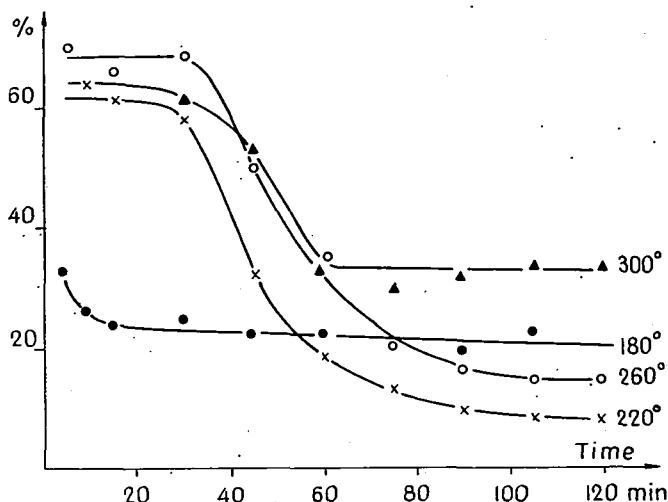


Fig. 7. Change in the catalytic activity of Cr_2O_3 at higher temperatures. The points indicate the percentage decomposition of HClO_4 at different stages of pretreatment [18].

Interaction between the catalyst and perchloric acid [21—25]

In order to get a closer insight into the nature of the interaction between perchloric acid and the catalyst, electric resistivity, infrared spectroscopy and differential thermal and chemical analyses were carried out. The electric resistivities of the oxides in the presence of perchloric acid were measured at the temperature of the catalytic reaction and whenever possible at about 80—100 °C lower temperatures. In the latter case the change in resistivity was probably due to the effect of the perchloric acid, whereas in the first case the effect of the decomposition products could also have played a part. A particularly great change in resistivity was observed in the case of Cr_2O_3 . As can be seen in Fig. 8, perchloric acid reduced the resistivity of Cr_2O_3 and the decrease was greater at lower temperatures. The change in resistivity occurred within a few minutes and afterwards altered only slightly. When the gas containing perchloric acid was replaced by pure nitrogen, the resistivity of Cr_2O_3 was little affected, indicating that the surface of the catalyst (due to the oxidative properties of the gaseous species) underwent an irreversible change during the catalytic reaction.

Chemical analysis of Cr_2O_3 catalysts revealed that the substance is oxidized during the catalytic reaction. The degree of oxidation increased as the temperature of perchloric acid treatment was raised from 120 °C to 220 °C. A sudden increase in the rate of oxidation occurred at 170 °C. Above 220 °C the active oxygen content of Cr_2O_3 decreased, which might be attributed to the evaporation of CrO_2Cl_2 and CrO_3 . Fig. 9 shows the relation between the electric properties and the active oxygen content of Cr_2O_3 treated with HClO_4 at various temperatures.

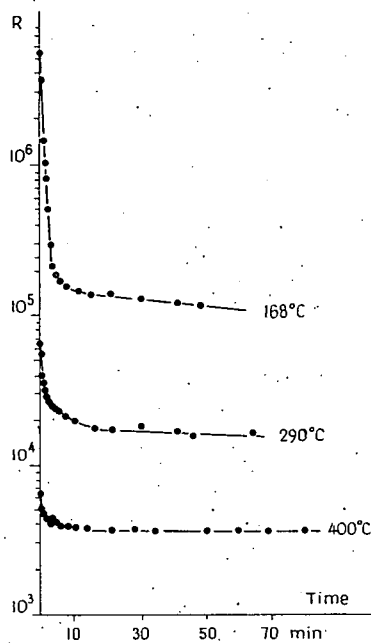


Fig. 8. Changes in the electric resistivity of chromium oxide in the presence of perchloric acid vapour at different temperatures [20].

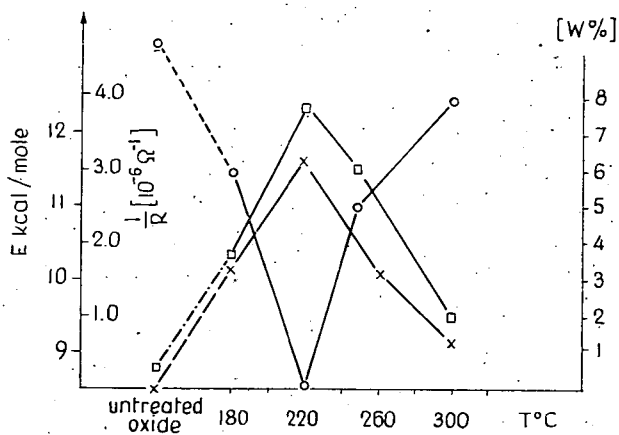


Fig. 9. Electric conductivity of Cr_2O_3 , \square ; activation energy of electric conductivity, \circ ; and active oxygen content of chromium oxide, \times ; as functions of the pretreatment temperature with perchloric acid [22].

In one case, at 170 °C, the increase in the active oxygen content in the chromium oxide was followed simultaneously with the activity of the catalyst. For this purpose, a fresh catalyst was used in each run, and the weight increases and active oxygen contents of the catalysts were determined after a certain time. Thus, the values for each reaction time were determined on separate samples.

The active oxygen content of chromium oxide increased with increasing reaction time; however, after 180 min only a slight change was observed and the saturation value was finally reached. At this stage the active oxygen content of the catalyst was about 3.7% by weight. It was also observed that the amount of decomposed perchloric acid was not directly proportional to the reaction time, probably because of the change occurring in the composition of the catalyst.

Thermogravimetric and differential thermal analyses have shown that Cr_2O_3 treated below 200 °C loses its excess oxygen in an endothermic process in two stages between 360° and 470 °C.

A similar type of surface oxidation was observed on nickel oxide when the active oxygen content increased from 0.069% to 0.133% at 260 °C after a reaction time of 2 hours [24].

Electric conductivity measurements indicated a considerable interaction between perchloric acid and zinc oxide [21]. At the temperature of the catalytic decomposition of perchloric acid (350°) the conductivity of zinc oxide measured in nitrogen decreased by about 4 orders of magnitude within a few minutes, after which, however, there was no or only a slight change.

When the nitrogen gas containing perchloric acid was replaced by pure nitrogen, the initial state could not be reestablished, and only a minimal increase in conductivity occurred. However, on the effect of NH_3 , the initial resistivity value was reached within a few minutes. This observation reveals that the excess zinc in the surface layer of zinc oxide undergoes an irreversible oxidation due to the perchloric acid and/or its decomposition products.

The adsorption of perchloric acid had considerably less influence on the electric conductivity of ZnO at 150°. In 30 min 1.06 mg of HClO_4 was irreversibly adsorbed on 1 g of zinc oxide. An interesting behaviour was observed when the oxide treated with HClO_4 at 150 °C was heated to higher temperatures in pure nitrogen. Electric resistivity decreased up to 330 °C — which corresponds to the temperature of the catalytic reaction — then suddenly increased by about 2—2.5 orders and on further heating decreased again. This behaviour can be explained by taking into account that at 330° chemisorbed

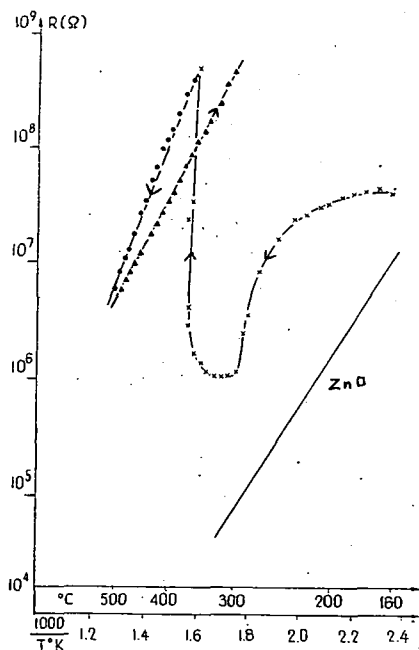


Fig. 10. The effect of temperature on the electric resistivity of ZnO . Pretreatment with perchloric acid at 150 °C [21].

perchloric acid decomposes and simultaneously the surface of zinc oxide becomes oxidized, leading to greatly increased resistivity. The results of these experiments are shown in Figure 10. For the sake of comparison the dependence of the electric resistance of untreated, regularly behaving zinc oxide is also shown.

The behaviour of the other oxides in perchloric acid vapour depends upon their semiconductor nature. *p*-Type semiconductors followed the pattern of Cr_2O_3 and the *n*-type ones behaved like ZnO [20]. These results indicate that the chemisorption of HClO_4 on the oxides is very probably an acceptor process.

Kinetic investigations

The kinetics of the catalytic decomposition of perchloric acid has been investigated in a flow system. In the range of 0.5 to 8% conversion per minute, catalytic decomposition in most cases followed first order kinetics, which means that the slowest step on the catalyst is probably the chemisorption of HClO_4 .

A notable exception is Cr_2O_3 , on which the reaction was found to be of zero order. In this case the rate determining step may be the decomposition of the perchlorate ions on the surface. Some Arrhenius diagrams of the rate constants are shown in Fig. 11.

The apparent activation energy was also calculated in every case and was found to lie in the range of 25 to 45 kcal/mole.

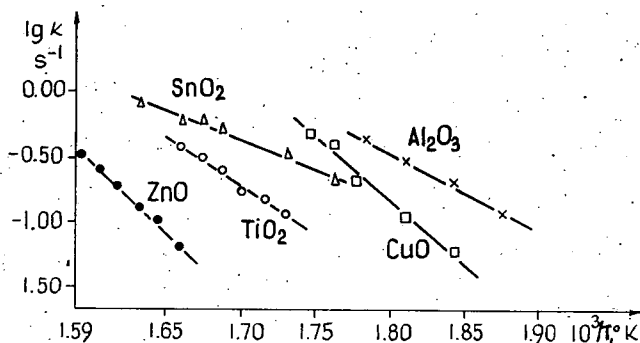


Fig. 11. Arrhenius diagrams of first order rate constants [20].

Kinetic data are shown in Table IV. When considering the efficiency of the oxides in the decomposition of perchloric acid, the temperature range of the reaction and the first order rate constants at 300 °C were taken into account. Accordingly, the catalysts can be divided into three groups;

a) Highly effective oxides which have a significant catalytic action even at 130 °C (Cr_2O_3) and in the range between 240 and 290 °C (cobalt, nickel, copper(II), iron(III) and aluminium oxides).

b) Fairly effective oxides (stannic, titanium, zinc oxides) which catalyze the decomposition of perchloric acid between 300 and 360 °C.

c) Inactive oxides (cadmium, magnesium, calcium oxides) in the presence of which there is no detectable catalytic reaction.

Table IV
Kinetic data of the catalytic decomposition of perchloric acid

Catalyst	Surface areas m ² /g	Reaction temperature °C	k_{spec} (s ⁻¹ m ⁻²), at 300 °C	Activation energy kcal/mole	Specific pre-exponential factor (min ⁻¹ m ⁻²)	Conversion at 300 °C m ⁻²	References
Cr ₂ O ₃	1.50	150—180		31.0		39.8 (180°)	[20]
NiO	4.22	210—250	3.9585	27.1		9.7 (250°)	
CuO	0.435	270—300	1.4350	42.8		38.3	
Co ₂ O ₃ — —Co ₃ O ₄	12.8	210—260	(1.4)	—		20.5	
Fe ₂ O ₃	5.52	250—285	0.5831	42.6		20.2	
Al ₂ O ₃	8.41	240—290	0.2942	26.5		10.6	
SnO ₂	2.76	295—340	0.2220	20.7		5.8	
TiO ₂	8.20	305—330	0.0350	33.0		0.86	
ZnO	1.64	330—355	0.0154	45.6		0.40	
CdO	7.00	400	—	—		—	
MgO	4.95	400	—	—		No decomp.	
SiO ₂	9.64	400	—	—		No decomp.	
CaO	1.95	400	—	—		No decomp.	
CuCr ₂ O ₄	7.5	115—150		17.0			[27]
		115—150		26.0			
CuCrO ₄	21.1	330—355		32.0			
Harshaw Cu—0202 (78% CuO 20% Cr ₂ O ₃)	23.2	200—240		28.0			
Harshaw catalysts							[31]
Cu—0203 (78% CuO 20% Cr ₂ O ₃)	12.5	185—261		54.0	2.5·10 ²²		
Fe—0301 (20% Fe ₂ O ₃ on Al ₂ O ₃)	41.0	177—238		28.6	2.5·10 ¹⁰		
Cu—8803 (10% CuO on Al ₂ O ₃)	13.7	196—250		39.0	8.0·10 ¹⁴		
Al—0104 (99% Al ₂ O ₃)	80.0	176—251		28.8	1.3·10 ¹⁰		
Mn—0201 (19% MnO ₂ on Al ₂ O ₃)	69.0	142—207					

For the evaluation of the factors which determine the catalytic effects of metal oxides, the perchlorate salts of the relevant metal ions were prepared and their thermal stabilities studied [23]. This included the determination of their decomposition temperatures and that of the reaction products, as well as the kinetic decomposition

data. In Table V. the perchlorate salts are given in the order of their stabilities, together with the temperature ranges and products of decomposition. When comparing the catalytic influence exerted by the metal oxides on the decomposition of perchloric acid with the thermal stabilities of the corresponding perchlorates, a close relationship appears, namely the most active oxides lead to the most unstable perchlorates. Thus, it was concluded that the catalytic decomposition of perchloric acid takes place through the formation and decomposition of perchlorate ions on the surface of the catalyst.

Table V
Thermal decomposition of metal perchlorates [23]

Substance	Temp. range of decomposition, °C	Decomposition products
$\text{Cr}(\text{ClO}_4)_3$	135—160	Cr_2O_3 , ClO_2 , Cl_2 , O_2
$\text{Co}(\text{ClO}_4)_2$	195—265	$\text{Co}_2\text{O}_3 + \text{Co}_3\text{O}_4$, Cl_2 , O_2
$\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2$	245—290	NiO , (NiCl_2) , Cl_2 , O_2
$\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$	245—290	CuO , (CuCl_2) , Cl_2 , O_2
$\text{Al}(\text{ClO}_4)_3$	260—300	Al_2O_3 , Cl_2 , O_2
$\text{Fe}(\text{ClO}_4)_2$	280—315	Fe_2O_3 , Cl_2 , O_2
$\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2$	285—310	ZnO , (ZnCl_2) , Cl_2 , O_2
$\text{Cd}(\text{ClO}_4)_2$	377—403	CdCl_2 , O_2
$\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$	386—405	MgO , MgCl_2 , Cl_2 , O_2
$\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2$	400—422	CaCl_2 , O_2

Decomposition of perchloric acid on propellant catalysts and on their components, copper chromite and chromate

The thermal decomposition of perchloric acid has been studied also on mixed oxides which are actually used as a composite propellant catalysts [26—29]. Depending upon their origin these catalysts may have different compositions. The compositions of the most frequently used catalysts are shown in Table VI.

According to these data, two basic types can be distinguished: one consists of copper chromite and the other of copper chromate, but both types of catalysts also contain significant amounts of free copper oxide.

The decomposition of perchloric acid on the Harshaw Cu — 0203 catalyst was observed above 180 °C. The reaction products were: Cl_2 , O_2 and H_2O (reaction (40)). During the conditioning period also HCl was formed. At higher temperatures the activity of the catalyst decreased suddenly and constant activity was reached only after a fairly long conditioning period.

Of the components of composite propellant catalysts, cupric chromite was found to be the most effective. The perchloric acid decomposed on cupric chromite even at 120 °C. The catalytic reaction proceeded according to the reaction (40).

During the conditioning period 5—10% of hydrogen chloride was also found; this amount, however, decreased as a function of time. Below 160 °C a few percent of ClO_2 too was also detected in the decomposition products. The activity of the

Table VI
Sources, nominal formulas and compositions of
propellant catalysts

Catalyst	Source Nominal Formula
Copper chromate	Propellant grade $\text{CuCrO}_4 \cdot 2 \text{Cu(OH)}_2$ Cu as CuO 62%; Cr as CrO_3 28%
Copper chromate	Hopkins Williams, Ltd. $\text{CuCrO}_4 \cdot 2 \text{Cu(OH)}_2$
Copper chromate	Harshaw Chemical Co. Harshaw Catalyst Cu 0202 p Cu as CuO 82%; Cr as Cr_2O_3 17%
Copper chromite	Research Inorg. Chem. Co. 99%
Cupric oxide	Hopkins Williams, Ltd. CuO "Analar" grade

cupric chromite varied only slightly below 145°C, but a large activity decrease occurred above 180°C. On the action of perchloric acid the colour of the catalyst changed from black to brown, indicating the oxidation of the latter.

Cupric chromate proved a substantially poorer catalyst of the decomposition of perchloric acid than the former substances. In fact a catalytic reaction was observed only above 330°C. The activity of the chromate became constant after about 30–40 min. The catalytic reaction proceeded according to the equation (40).

On the basis of the above results the loss of activity of cupric chromite was attributed to its oxidation and to the formation of a much less active chromate [26–28]. Recently GILBERT and JACOBS [31] observed that in the case of the Harshaw Cu–0203 catalyst initially all the perchloric acid which passed over the catalyst at about 260°C was consumed and catalytic decomposition could be observed only after a few runs. The activity of the catalyst then increased to more than ten times its original value. They postulated that the cupric chromate formed during the conditioning period functioned as the actual catalyst which is in disagreement with the above conclusion. When the individual properties of the components of the Harshaw catalyst as well as its cupric oxide content (~80%) are considered, it seems more likely that the cupric oxide and not the cupric chromate acted as catalyst at the above temperature. It cannot be excluded, however, that the partially oxidized chromate also contributed to the measured activity value. Since GILBERT and JACOBS used an extremely large amount of catalyst (~30 g), it is likely that catalytic decomposition in the conditioning period was precluded by a chemical reaction between the catalyst and perchloric acid. The catalytic effect of cupric oxide (and that of partially oxidized chromite) could be exhibited only when the oxidation of the highly reactive chromite had proceeded to a certain extent.

The interactions between the catalysts and the perchloric acid have been studied in a similar way as in the case of single oxides [27, 28].

In the presence of perchloric acid a significant weight increase ($\sim 5\%$) of cupric chromite occurred at the lowest temperature used in the investigation, *i.e.* at 120°C . The extent of weight-increase increased with time and also with temperature up to 150°C . A reversible physical adsorption was observed only below 140°C , but its contribution to the weight increase never exceeded 10% . Below this temperature weight increase was caused mainly by the chemisorption of perchloric acid, *i.e.* the formation of surface perchlorate ion. A slight oxidation of chromite can also be detected in this temperature range. Above 160°C the decomposition of surface perchlorate was so fast than even its transitory presence was not detectable with infrared analyses. A larger band, however, belonging to the CrO_4^- anion, appeared on the infrared spectra.

Chemical analyses of the catalysts also indicated that above 160°C the surface oxidation of the catalyst came into prominence.

The electric resistivity of cupric chromite decreased in the presence of nitrogen gas containing perchloric acid, which can be attributed to the acceptor-type chemisorption of the perchloric acid and the surface oxidation of the catalyst, and hence to the increase of the excess oxygen content of the electron-hole conducting (*p*-type) cupric chromite.

The behaviour of the Harshaw catalyst showed the characteristics of both cupric chromite and oxide. The oxidation of the chromite content was detected as low as 140°C . The formation of surface perchlorate ion was established from 125 to 245°C .

In contrast to the previous catalysts, cupric chromate adsorbed perchloric acid even above 300°C and the adsorbed perchloric acid decomposed only above 340°C . This indicated a high stabilization of adsorbed perchloric acid due to chromate ion. This observation is in agreement with the previous finding, namely that the decomposition of perchloric acid on cupric chromate is negligible below 300°C . In spite of the presence of a large amount of perchloric acid the electric resistivity of cupric chromate changed only very slightly.

When the catalyst was pre-treated with perchloric acid to constant activity, the decomposition of perchloric acid followed first order kinetics at 115 – 150°C . The value of activation energy was 17 kcal/mole. Taking into account that, especially at higher temperatures, the surface oxidation of cupric chromite is significant, which may influence the obtained kinetic data, the activation energy was also determined from the temperature dependence of the initial reaction rate. In order to minimize further the effect of activity changes, at each temperature a fresh catalyst was used on which three measurements were taken made for 15 min. In this way a value of 26 kcal/mole was obtained for the activation energy.

First order kinetics were valid in the case of the Harshaw catalyst in the temperature range 200 – 240°C . The activation energy was 28 kcal/mole. No change in the value of activation energy was found when it was calculated from the temperature dependence of the initial rate using a fresh catalyst at each temperature.

The rate of decomposition on cupric chromate at 330 – 355°C was practically independent of the partial pressure of perchloric acid, which indicated zero order kinetics. The value of the activation energy was 30 kcal/mole [27, 28] (Table IV).

The high initial catalytic activity of the catalysts containing cupric chromite was attributed to the instability of the surface perchlorate ion bonded to the chromium(III) ion.

Recently GILBERT and JACOBS [31] carried out kinetic investigations on the decomposition of perchloric acid on five Harshaw catalysts: copper chromite, alumina, iron(III) oxide, copper(II) oxide and manganese(IV) oxide (Table IV). The interaction between the catalyst and perchloric acid was not studied and neither adsorption nor infrared spectroscopic measurements were made.

Manganese(IV) oxide gave complex kinetics which were not fully analyzed, but on the other four catalysts the reaction was also found to be first order. Evaluation of the results was complicated by the fact that the iron, copper and manganese oxide were not pure substances but were supported on alumina. This latter, as has already been shown, is also an active catalyst for the decomposition of perchloric acid so it is difficult to judge the intrinsic activity of the single oxides. The catalytic decomposition of perchloric acid was also described by the formation and decomposition of surface perchlorate ions.

From the point of view of the detailed mechanism of the catalytic decomposition of perchloric acid it is very important to determine its primary products. Since these species are highly reactive and decompose very easily, the conventional analytical methods cannot be used for this purpose. In principle mass spectrometric analysis seems suitable, but the fragmentation of perchloric acid due to electron impact introduces a considerable difficulty into the qualitative assessment of the reaction products. As has been shown before, field ionization of perchloric acid on Pt emitter proceeds under certain conditions practically without significant fragmentation [16]. As a continuation of this work SOLYMOSI and BLOCK [32] investigated the possibilities of the application of field ionization mass spectrometry to the analysis of the primary products of the catalytic decomposition of perchloric acid on cupric oxide.

A micro-catalytic reactor was incorporated into the field ion source. The perchloric acid vapour and its decomposition products entered the ionization chamber provided with a Pt-emitter about 5 mm in front of the reactor.

The intensity of HClO_4^+ ions and that of the total ion current was practically constant at $T_R = 25\text{--}120^\circ\text{C}$ (T_R = reactor temperature) and with a tip temperature T_t slightly above room temperature. Some fragment ions appeared even at $T_R = 25^\circ\text{C}$ which are due to a slight instability of the parent molecular ion. The relative intensities of the ions of chlorine oxides, such as ClO , ClO_2 , ClO_3 and ClO_4 , were at a low level of about 1% but somewhat higher than the values due to the field fragmentation on a Pt-emitter (in other words, without catalysts). A decrease in the intensity of HClO_4^+ ion due to the decomposition was observed only above 120°C . The onset of decomposition was indicated more sensitively by the increased intensity of the ClO_2^+ ion, which was the main chlorine oxide product of the catalytic reaction. The ion current of the ClO_2^+ ion was doubled even at 100°C and increased markedly with the increase of T_R . The intensities of the ClO_2^+ ion at different temperatures are plotted in Fig. 12.

The intensity of the ClO_3^+ ion decreased when the decomposition started; its ratio to the HClO_4^+ ion was practically constant between $T_R = 25\text{--}215^\circ\text{C}$ indicating that the ClO_3^+ ion is probably not being formed in the catalytic decomposition of HClO_4 .

A slight increase in the intensity of ClO^+ and Cl_2^+ ions occurred at the decomposition temperature of HClO_4 , at $T_R = 120^\circ\text{C}$, and it remained at constant level up to $T_R = 285^\circ\text{C}$. Their relative intensity to HClO_4^+ ion gradually increased with the temperature above $T_R = 120^\circ\text{C}$. The fact that the ratios $\text{ClO}^+/\text{ClO}_2^+$ and

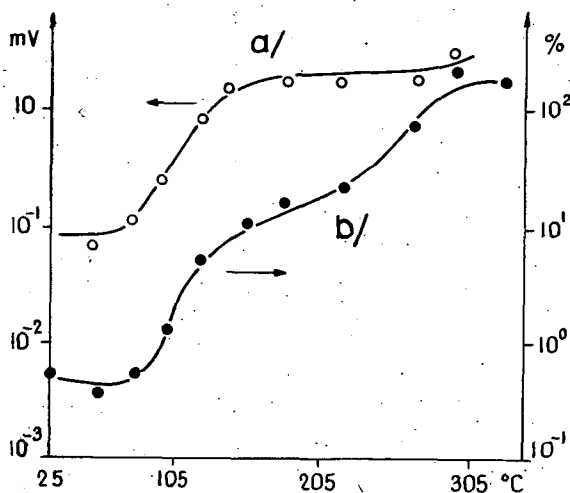


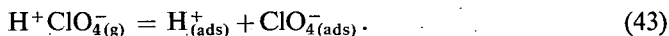
Fig. 12. Absolute and relative intensities of ClO_2^+ ions at different temperatures [32].

$\text{Cl}_2^+/\text{ClO}_2^+$ do not vary with temperature indicates that these species are not the products of decomposition of ClO_2 .

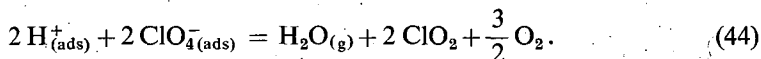
From these results it was concluded that the mechanism of decomposition of HClO_4 on CuO catalyst is different from that of homogeneous decomposition where the primary step is the rupture of the $\text{HO}-\text{Cl}$ bond yielding ClO_3 and OH radicals



This study supported the idea suggested before that the first step in the catalytic decomposition is the dissociative chemisorption of HClO_4 on the oxide surface



This is probably followed by the bimolecular decomposition of surface perchlorate ion



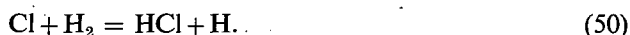
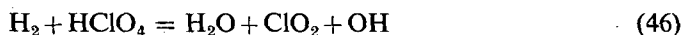
In a minor step, the decomposition of surface ClO_4^- ion yields ClO and Cl_2 , too. The appearance of ClO_4^+ ion in the field ion mass spectra may also prove the dissociative adsorption of HClO_4 . The intensity of ClO_4^+ ion is very low indeed, but one should keep in mind that to turn the ClO_4^- ion into a positive ion requires stripping off an electron pair



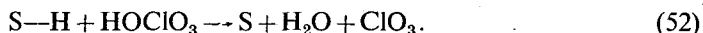
which is not an easy process to occur. The intensity of ClO_4^+ ion gradually increases with the temperature up to 100°C , suggesting the occurrence of activated adsorption of HClO_4 . At 120°C , when the decomposition sets in, the intensity of ClO_4^+ begins to decrease and disappears at higher temperatures.

Reactions between perchloric acid and simple fuels

From the point of view of understanding the processes occurring in the combustion of propellants based on ammonium perchlorate, it is very important to be acquainted with the nature of the reactions between perchloric acid and different fuels. JACOBS *et al.* [33–36] investigated the slow reactions between diluted perchloric acid and various simple fuels (hydrogen, methane, ethane and ethylene) in a flow system. In the presence of hydrogen the reaction was faster at all temperatures between 143 and 417 °C than the decomposition of the acid alone [33, 34]. The reaction appeared to be roughly of the first order. The only chlorine containing product was hydrogen chloride; no oxygen was detected by means of gas chromatography. Reproducibility was improved after continued use of the reaction vessel coated with boric acid. The following mechanism was first suggested for the reaction between hydrogen and perchloric acid [33]:



If the view of the work of CLYNE [37], however, who found no detectable reaction of H atoms with HClO_4 at 127 °C in a discharge flow system, the above mechanism has been modified and the dissociative chemisorption of H_2 was proposed as an initial step:



The gas-phase reaction of perchloric acid with methane was studied between 297 and 413 °C in a flow system [36]. The only major chlorine containing major product was hydrogen chloride. In the absence of methane the decomposition of HClO_4 resulted in Cl_2 only. Oxygen and a small amount of carbon monoxide were also found. Gas chromatographic analysis revealed the formation of CH_3Cl , CH_2Cl_2 , CHCl_3 and CCl_4 .

As the rate of formation of HCl was equal to the rate of formation of Cl_2 in the absence of methane, it was inferred that the presence of methane exerted no influence upon the decomposition of HClO_4 and the methane reacts only with products of decomposition of HClO_4 . Taking into account the reactivity of molecular oxygen, ClO, Cl, O and OH radicals towards methane, it was proposed that Cl atoms are responsible for the consumption of methane in the reacting system.

However, reconsidering the analytical data JACOBS and STEVENSON [35] pointed out that the HCl produced is a measure of only about half the total perchloric acid decomposed, as the Cl_2 produced by the decomposition of acid is converted to HCl and CH_3Cl in the reaction with CH_4 . This implies that the methane does influence the decomposition of HClO_4 ; it reacts with acid directly, or some intermediate formed in the $\text{CH}_4 + \text{HClO}_4$ reaction attacks the HClO_4 .

The rate increasing effect of organic fuel in the decomposition of HClO_4 was clearly demonstrated recently in the case of the gas-phase reaction of perchloric acid with ethylene [35] (Fig. 13). At 320°C the decomposition of HClO_4 was faster by a factor of 2 in the presence of ethylene.

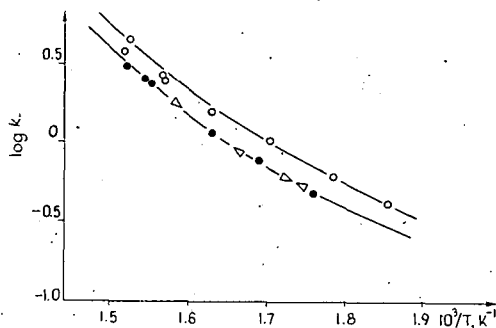
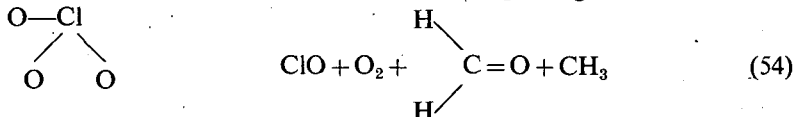
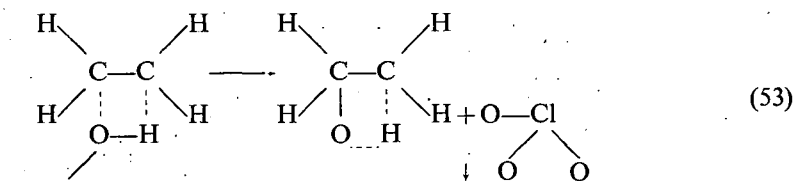


Fig. 13. Comparison of the rate data of the $\text{HClO}_4 + \text{C}_2\text{H}_4$ system with those of the corresponding $\text{HClO}_4 + \text{CH}_4$ system. \bullet $\text{HClO}_4 + \text{CH}_4$; \triangle HClO_4 alone (in methane series); ∇ $\text{HClO}_4 + \text{C}_2\text{H}_4$; ∇ HClO_4 alone (ethylene series). The lower continuous line was obtained by the computer and fitted to the data assuming that they represent the sum of two first order reactions [35].

The Arrhenius diagrams were curved in both the absence and presence of fuel (Fig. 13). This was explained by the occurrence of two parallel reactions; the high temperature homogeneous and the low temperature heterogeneous decomposition of HClO_4 . The major products were hydrochloric acid, carbon monoxide and water. The most important organic products were 1,2-dichloroethane and vinyl chloride.

For the accelerated decomposition of HClO_4 in the presence of ethylene a direct molecular reaction between the two compounds is suggested involving the following transition state



The other possibility is the reaction of HClO_4 with radicals (vinyl, HO_2 or CH_2Cl) formed in the $\text{C}_2\text{H}_4 + \text{HClO}_4$ system. At present no final choice can be taken between the different alternatives.

Effects of catalysts

PEARSON [38] has shown that alternate exposure of Harshaw Cu—0202 to various fuels (ethylene, iso-butene, ammonia) and to oxygen at 400° to 420 °C resulted in the alternate reduction and oxidation of the catalyst. Both stages of the redox cycle were exothermic reactions. No redox cycle was observed when methane was used as fuel. Since the percentage weight changes were independent of the sample weight and of the nature of the fuel, it was assumed that the bulk of the catalyst was reduced.

Alternate exposure to isobutene and perchloric acid induced a similar redox cycle, but for a net weight gain of the catalyst after exposure to perchloric acid. The surface layer of chromite changed its colour from black to a mottled reddish brown. This weight gain was attributed partly to the oxidation of Cr(III) to Cr(VI) and partly to the formation of unreactive copper chloride or oxychloride.

It has been concluded that the enhanced heat release from the oxidation-reduction processes on catalyst particles constitutes one way of raising the burning rate of composite propellants.

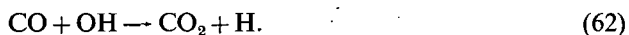
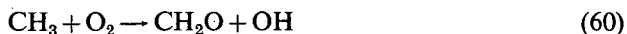
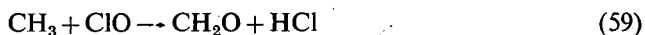
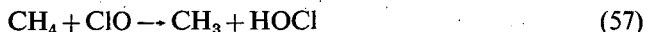
Perchloric acid decomposition flame

The decomposition flame of perchloric acid vapour in the absence of fuel has been observed at 400° to 405 °C [10]. In the presence of hydrogen ignition occurred practically at the same temperature, while platinum reduced the ignition temperature to 390 °C only. A significant catalytic effect was observed in the presence of steel, when ignition occurred at 215 °C, just above the boiling point of 72% perchloric acid.

The perchloric acid decomposition flame was studied in more detail by CUMMINGS *et al.* [39, 41]. The flame was stabilized using the vapour from aqueous perchloric acid (72%). The measured burning rate and temperature agreed with the computed values when allowance was made for the non-equilibrium distribution of chlorine in the product gases. The activation energy for the decomposition flame was close to 45 kcal/mole and the overall activation energy deduced for the premixed H_2-HClO_4 flames was 15 kcal/mole. The first value was in agreement with the value of the decomposition of $HClO_4$ vapour which was associated with the fission of the $HO-ClO_3$ bond. From these data it was concluded that the acid dissociation controls the decomposition flame but does not determine the burning rate of fuel-perchloric acid premixed flames.

In the subsequent studies PEARSON *et al.* revealed the characteristics of premixed flames of $HClO_4$ with methane, ethane and ethylene [40—47]. The burning rates of mixed flames considerably exceeded those supported by oxygen and the corresponding fuel. In the case of methane, carbon dioxide formation occurred earlier than in an oxygen flame [40, 41]. The addition of oxygen to a slightly rich flame produces a second reaction zone downstream of the first. This second zone is characteristic for methane—oxygen flames. From a more detailed study of the two-flame formation in the presence of added oxygen it appeared that most of the added oxygen reacts in the perchloric acid flame and results—probably through an enhanced production of ClO —in an increased consumption of methane [42]. The emission

spectra of methane-perchloric acid flames showed "cool-flame" bands. The higher reactivity of HClO_4 in the oxidation compared to molecular oxygen was attributed to the ClO radical formed in its decomposition. In the proposed mechanism the following reactions are the principal ones:



The main step is the consumption of methane by the ClO radicals. The reaction involves sufficient energy to excite formaldehyde and to account for the observed "cool-flame" bands.

In perchloric acid flames rich in methane only two moles of methane reacted with one mole of perchloric acid; the rest acted as a diluent. In the case of ethylene, and acid flames rich in ethane 3 and 3.5 moles of fuel were consumed per mole of acid [43, 44]. The formation of carbon was observed and it was assumed that more than two fuel molecules were consumed by side reactions and by pyrolysis.

In Table VII some pertinent data of the perchloric acid flames rich in fuel are shown [44].

The following general mechanism is suggested for perchloric acid flames rich in fuel

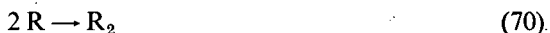
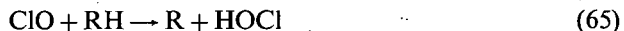
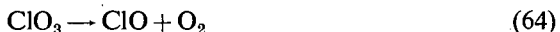


Table VII
Fuel-perchloric acid mixtures near upper flammability limit

Fuel	% Fuel	Mixture ratio	Temperature K	Burning rate cm s ⁻¹
Methane	84	20	1070	13
Ethane	76	22	1050	10
Ethylene	86	31	1050	10

Later work on fuel—rich perchloric acid flames containing mixed hydrocarbons (methane—ethane, methane—ethylene and ethane—ethylene) revealed that one member of each fuel pair is selectively consumed [45]. Resistance to attack increases in the order ethane < ethylene < methane. Comparison of this order to that of the burning rates indicated that methane burns appreciably faster than ethylene or ethane. From the comparison of the approximate ratios of the rate constants deduced with the help of published values of the reaction of the same compounds with O, H, Cl atoms and OH radicals it appeared that the important components of the perchloric acid flames are chlorine—oxygen radicals and not those (H, O and OH) which are significant in oxygen flames. Tentative activation energies have also been derived for the reaction of methane and ethane with reactive species.

The formation of two methane-perchloric acid flames has also been observed in the absence of added oxygen in flames containing an appreciable amount of diluent (N₂ or Ar) [46]. In this case the second flame results from the combustion of carbon monoxide and of small amounts of hydrocarbon not oxidized in the first flame. It has been suggested that perchloric acid has a dual oxidizing action; it provides a highly reactive chlorine—oxygen species and oxygen.

It is an interesting fact that ClO₂—CH₄ flames have at low pressure many similarities to the perchloric acid flames [47]: (i) there are very intense “cool—flame” bands (excited formaldehyde) in the emission spectrum, (ii) if oxygen is added to a flame rich in methane the second flame appears downstream of the first one, (iii) and the burning rates of CH₄—ClO₂ and CH₄—HClO₄ mixtures are virtually the same when the stoichiometry and the final flame temperature are the same.

The values of the overall activation energies for several flames are given in Table VIII. Both ClO₂ and HClO₄ flames have much lower activation energies than the 50 to 60 kcal/mole calculated for methane-oxygen flames [48, 49]. The small difference in the activation energies of the stoichiometric mixtures of ClO₂ and HClO₄ is probably due to the different steps in their initial decomposition. From the general similarity between methane flames containing chlorine dioxide and perchloric acid it seemed reasonable to conclude that ClO₂—CH₄ and HClO₄—CH₄ flames involve basically the same reaction steps.

In the case of ClO₂ the radicals are produced initially by the decompositions

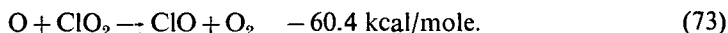
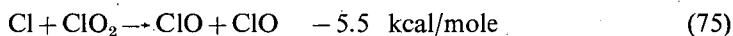
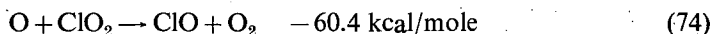


Table VIII

Activation energies of methane flames with chlorine dioxide, perchloric acid and oxygen [49].

Oxidizer	λ	Diluent	Activation energy kcal mole ⁻¹
ClO ₂	1.6	Ar, N ₂	14.8
HClO ₄ ·2.17 H ₂ O	1.0	N ₂	23.8
	1.5	N ₂	20.7
	2.0	N ₂	22.6
	2.0	Ar	15.7
	2.0	CH ₄	23.3
O ₂	1.0	N ₂	50.6
	1.64	N ₂	60.7
	2.0	N ₂	61.7

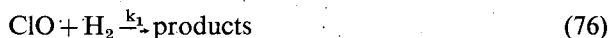
In the propagating flame these may be replaced by reactions such as



since the studies of CLYNE and COXON [37, 50] revealed that in these processes ClO radicals are readily formed. These steps would then be followed by the same series of reactions as in the case of the HClO₄—CH₄ system.

In the flames of both systems the key role is played by the ClO radical due to its high dissociation energy (45 kcal/mole), its slow bimolecular recombination (10⁻¹⁰ to 10⁻⁸ liter·mole⁻¹·s⁻¹) and to the fact that ClO is a major product of the thermal decomposition of HClO₄.

The kinetic studies of ClO-radical reactions in a discharge — flow system raise some doubt, however about the dominant role of the ClO radical. CLYNE and COXON [37, 50, 51] found that the ClO radical does not react with H₂ at 300 K. The upper limit for the rate constant (k_1) of the reaction



was at this temperature 10^{-8.5} cm³·mole⁻¹·s⁻¹. Instead of a direct reaction between ClO and H₂ a chain reaction taking place quite rapidly even at room temperature is supposed, with atomic chlorine as the chain carrier.



CLYNE has extended his studies to elevated temperatures and found that only a slow reaction occurs between ClO and CH₄ and ClO and H₂, *resp.*, even at 587 °C, which seems to prove that a mechanism involving an attack on the fuel by the chlorine atom is more likely than the reaction involving the ClO radical.

Ignition of fuels with perchloric acid

PEARSON *et al.* [52–55] have carried out detailed ignition experiments with HClO_4 and various fuels in order to clarify the controlling mechanism in the ignition of composite propellants. In the first experiments various polymers were used as fuels [52]. The ignition of fuels by diluted perchloric acid took place much faster and at much lower temperatures (200° to 300 °C) than in the presence of 100% oxygen, when a temperature of about 400 °C was required for ignition. It was, however, not possible to decide whether the important exothermic reactions leading to ignition

Table IX

Ignition delays of polyisobutene (PIB), polyurethane (PU), polystyrene (PS) and polymethylmethacrylate (PMM) mixed with oxygen and perchloric acid vapour [52]

Fuel	Oxidizer	Ignition delay	Temperature, °C	
			Oxidizer	Fuel
PIB	Oxygen	<1 s	441	430
		60 s	357	347
	O ₂ /Ar (15:10)	<1 s	407	426
		29 s	407	407
		3 min 19 s	351	334
	Perchloric acid (72%)	<1 s	288	272
		23.5 s	258	208
		19 s	179	200
		no ign.	212	20
PU	Oxygen	23 s	429	417
		> 3 min, no ign.	353	345
	O ₂ /Ar (15:10)	60 s	448	455
		94 s	424	441
		> 5 min, no ign.	343	317
	Perchloric acid (72%)	<1 s	251	211
		4 s	179	213
		<1 s	295	18
		9 s	295	18
		4.5 s	214	20
		25 s	195	19
PS	Oxygen	50 s	442	457
		> 4 min, no ign.	357	343
	O ₂ /Ar (15:10)	> 5 min, no ign.	455	447
	Perchloric acid (72%)	38 s	300	270
		24.5 s	249	220
		158 s	255	224
		> 5 min, no ign.	258	215
PMM	Oxygen	> 3 min, no ign.	442	445
	Perchloric acid (72%)	2.2 s	303	270
		7 s	245	217
		10 s	304	18
		20 s	237	19

took place between the perchloric acid vapour and the condensed or the vaporized fuel. Some selected results are shown in Table IX.

In order to distinguish between a purely heterogeneous and a purely homogeneous mechanism, the ignition of less volatile solid fuels (nylon, terylene and activated charcoal) and of various gaseous fuels (ammonia, methane, ethylene and isobutene) with 72% HClO_4 has been investigated [53].

In the first group of fuels ignition was easily achieved. In the case of gaseous fuels ignition occurred only in the presence of a solid surface. The order of ignitability was ammonia > isobutene > ethylene > methane. Cupric chromate and ferric oxide were very effective catalysts but titanium dioxide, silica and alumina did not produce a detectable reduction in the ignition delay. The behaviour of these catalysts is in accord with their effect on the ignition of ammonium perchlorate. Further experiments indicated that the oxides can promote the ignition of solid fuels, too. Fuels which are ignited only with difficulty by perchloric acid vapour at 200–250 °C ignite readily in the presence of catalysts. The catalysts can also lower the temperature of ignition of solid fuels with oxygen but it occurred always at higher temperatures than with perchloric acid [54]. The ignition delay of methyl pentone polymer with perchloric acid vapour in the presence of different added oxides is shown in Table X.

Table X

Ignition delay of TPX (methyl pentone polymer) mixed with perchloric acid vapour in the presence of metal oxides [55]

Catalyst	Ignition delay, s	Temperature °C		Remarks*
		Acid	Fuel	
None	> 300, no ign.	230	224	av. of 6
Alumina Al_2O_3	> 300, no ign.	229	225	
Silica SiO_2	> 300, no ign.	231	226	
Titanium dioxide TiO_2	> 300, no ign.	226	219	
Ferric oxide Fe_2O_3	> 300, no ign.	228	222	av. of 3
Vanadium pentoxide V_2O_5	> 300, no ign.	232	229	
Chromium trioxide CrO_3	> 300, no ign.	233	231	
Chromic oxide Cr_2O_3	> 300, no ign.	237	232	
Tungstic oxide WO_3	> 300, no ign.	240	232	
Zirconium dioxide ZrO_2	> 300, no ign.	221	232	
Molybdenum trioxide MoO_3	> 300, no ign.	230	230	
Magnesium oxide MgO	155.8	235	236	one test > 300
Uranium oxide U_3O_8	58.5	231	225	av. of 2
Cadmium oxide CdO	55.9	236	231	av. of 3
Nickel oxide ($\text{NiO} + \text{Ni}_2\text{O}_3$)	47.6	232	225	av. of 2
Zinc oxide ZnO	34.5	236	231	av. of 2
Cobalt oxide ($\text{Co}_3\text{O}_4 + \text{Co}_2\text{O}_3$)	28.1	231	223	av. of 2
Iron oxide Fe_3O_4	16.7	232	224	av. of 2
Manganese dioxide MnO_2	15.2	234	230	av. of 2
Cupric oxide CuO	3.2	232	224	av. of 2
Cuprous oxide Cu_2O	1.8	231	226	av. of 2
Copper chromate	8.1	229	226	av. of 7
Copper chromate (propellant)	7.8	233	228	av. of 5
Copper chromite	1.5	232	228	av. of 6

* av. of 6, etc.: average of six (three, two, etc.) experiments.

An interesting observation is that for ignition to occur the catalyst had to be in physical contact with the fuel [55]. It was postulated that the catalysts act by accelerating the decomposition of perchloric acid, which results in the formation of reactive short-lived intermediates. These could attack the fuel if close enough.

If we compare the relative effectiveness of various catalysts in the above ignition processes with their catalytic effects, on the thermal decomposition of perchloric acid vapour, no direct correlation appears. For instances, in the presence of chromium oxide, which is one of the most effective substance in the decomposition of perchloric acid, ignition did not occur; in contrast, cadmium oxide, which is inactive for perchloric acid decomposition, proved to be quite effective and its efficiency was comparable with that of nickel oxide. This discrepancy indicates that the role of the oxides in the ignition of fuels is not only the acceleration of the decomposition of HClO_4 and the production of reactive radicals, but they also promote the oxidation of the fuels. The same is probably valid for the ignition of the ammonium perchlorate propellant when a catalyst is present.

Interaction of HClO_4 with ammonium perchlorate

In order to evaluate the decomposition mechanism of ammonium perchlorate (AP) it is very important to know the influence of perchloric acid on the various stages of decomposition of AP. The experimental technique developed for the study of the catalytic decomposition of perchloric acid made it possible to investigate the decomposition of AP in the stream of perchloric acid vapour [56, 57]. It was found that in the presence of the latter, the time lag in the decomposition of orthorhombic AP was significantly reduced and the rate constants of the acceleration period were appreciably higher. The value of the activation energy, however, was almost the same: 30 to 31 kcal/mole both in nitrogen and in nitrogen containing perchloric acid vapour.

Perchloric acid had a similar influence on the decomposition of cubic AP. The activation energy obtained in the presence of perchloric acid was 3 to 5 kcal/mole lower than without it. A study of the effect of the perchloric acid concentration indicated that even $5 \cdot 10^{-8}$ mole of perchloric acid per minute had a markedly promoting effect on decomposition (Fig. 14).

In order to establish more clearly the phase in the decomposition of AP which is influenced by perchloric acid, its introduction into the carrier gas was stopped at different stages of the decomposition process. The results obtained at 220 °C are shown in Fig. 15.

It appeared that for the accelerating effect of perchloric acid to be observed, treatment of the AP sample with perchloric acid for 5 min is sufficient; the course of decomposition subsequently remained practically unaltered, as if perchloric acid were still present during the decomposition.

This may indicate that perchloric acid affects primarily the processes occurring during the time-lag of the decomposition.

In agreement with this, if perchloric acid was introduced onto the AP sample at the very end of the time-lag or during the acceleration period, only a very slight accelerating effect, if any, was experienced.

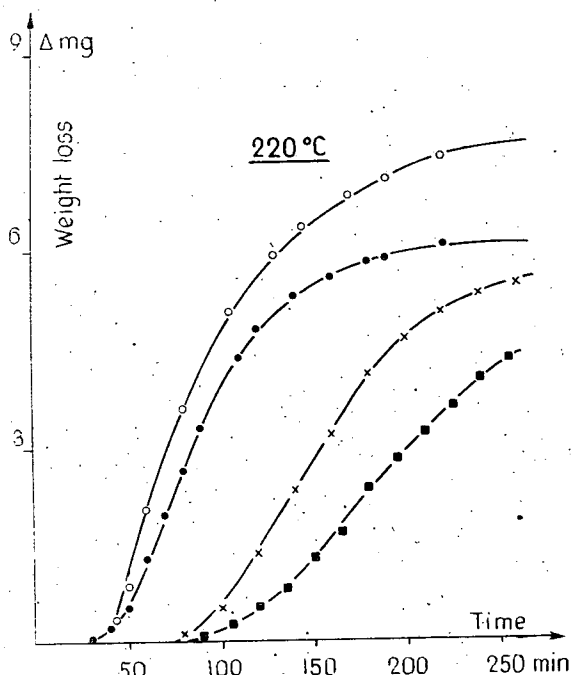


Fig. 14. Thermal decomposition of orthorhombic AP in flowing N_2 containing various amounts of $HClO_4$ vapor [57]. The number of $HClO_4$ moles passed per minute was: $5 \cdot 10^{-7}$ (X); $3.2 \cdot 10^{-5}$ (●); $4 \cdot 10^{-4}$ (○); in pure N_2 (■). The amount of AP was 30 mg.

Microscopic measurements with single crystals indeed revealed that the formation of nuclei was greatly enhanced by the presence of perchloric acid vapour and possibly this resulted in an increased rate of decomposition.

A surprising result was that the extent of decomposition of AP was hardly influenced by the presence of perchloric acid and decomposition stopped at about 25–28% conversion. On the other hand, however, using large amounts (2 g) of the residue of decomposition of AP it was observed, that $HClO_4$ decomposed heterogeneously on the surface of the AP residue. The extent of $HClO_4$ decomposition was 3.8–4.3% at 260 °C and 1.8–2.3% at 240 °C. (The surface area of the AP residue was 1.8 m²/g, the amount of $HClO_4$ vapour passed was $4 \cdot 10^{-4}$ mole/min, the flow rate of N_2 carrier gas was 95 ml/min). This observation, which was the first experimental proof of the decomposition of $HClO_4$ on the surface of AP, is very important in the elucidation of the decomposition mechanism of the latter. On the basis of this finding it was proposed that the reactive products (chlorine or chlorine oxides) of the decomposition of $HClO_4$ are responsible for the accelerating effect of $HClO_4$ on the decomposition of AP.

Further experiments showed that $HClO_4$ vapour promoted the catalytic decomposition of AP, too. Some results are collected in Table XI.

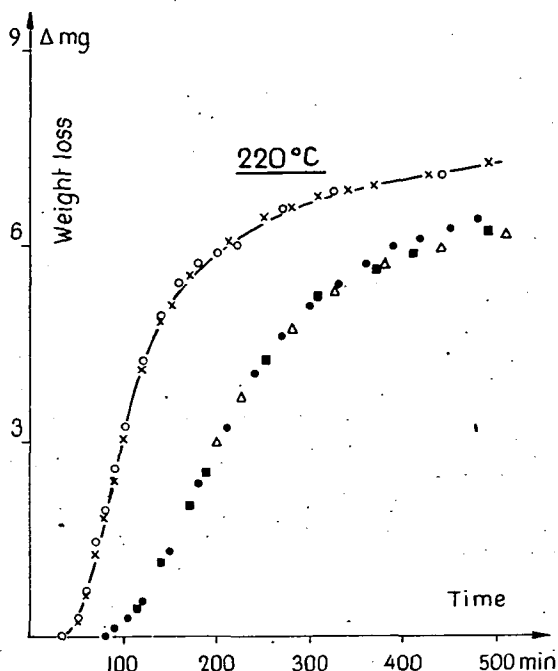


Fig. 15. Thermal decomposition of AP as a function of duration of HClO_4 treatment [57]. HClO_4 introduction was stopped at 5 min (X) and 30 min (O). Introduction of HClO_4 : at 105 min (■) and at 195 min (Δ). Measurement in pure N_2 (●). The amount of AP was 30 mg.

Table XI

The effect of perchloric acid vapour on the catalytic ignition of ammonium perchlorate

Composition Mole ratio; 10:1	Temperature °C	Induction period before ignition (s)	
		without HClO_4 treatment	with HClO_4 treatment
$\text{NH}_4\text{ClO}_4 + \text{ZnO}$	247	1558	1050
	247	1690	1074
	270	563	299
	270	568	202
	270	—	297
	270	—	206
$\text{NH}_4\text{ClO}_4 + \text{CuO}$	247	no ignition	220
			216
	265	no ignition	—
	270	316	109
	270	320	91
	270	—	105
	270	—	109

- The reason for this effect might be sought in a larger part of the HClO_4 vapour decomposing on CuO , and thus in a much higher concentration of the reactive species attacking the AP surface.

References

- [1] Zinovjev, A. A., A. B. Tsentsiper: Zhur. Neorg. Khim. **4**, 724 (1959).
- [2] Tsentsiper, A. B.: Zhur. Neorg. Khim. **4**, 1086 (1959).
- [3] Zinovjev, A. A., V. P. Babaeva: Zhur. Neorg. Khim. **6**, 271 (1961).
- [4] Missan, A. E., A. M. Sukhotin: Zhur. Neorg. Khim. **4**, 606 (1959).
- [5] Babaeva, V. P., A. A. Zinovjev: Zhur. Neorg. Khim. **8**, 1809 (1963).
- [6] Figini, R. V., E. Coloccia, H. J. Schumacher: Z. phys. Chem. N. F. **14**, 32 (1958).
- [7] Levy, J. B.: J. Phys. Chem. **66**, 1092 (1962).
- [8] Sibbett, D. J., J. M. Lobato: Aerojet Gen. Rept. No 1782; Astia Document. AD 240, 274, April 1960.
- [9] Sibbett, D. J., F. J. Cheselke, I. Geller, J. M. Lobato, J. E. Sutherland, R. F. Chaiken: Aerojet Gen. Corp. Abstr. in AFOSR 2348, Astia Document AD 274, 132, April 1962.
- [10] Dietz, V.: Angew. Chem. **52**, 616 (1939).
- [11] Pearson, G. S.: Adv. Inorg. Radiochem. **8**, 177 (1966).
- [12] Gilbert, R., P. W. M. Jacobs: Combust. Flame **17**, 343 (1971).
- [13] Heath, G. A., J. R. Majer: Trans. Faraday Soc. **60**, 1783 (1964).
- [14] Fischer, J. P.: Trans. Faraday Soc. **63**, 684 (1967).
- [15] Cordes, H. F., S. R. Smith: J. Chem. Eng. Data **15**, 158 (1970).
- [16] Solymosi, F., J. H. Block: Ber. Bunsen. Phys. Chem. **79**, 686 (1975).
- [17] Solymosi, F., S. Börcsök, E. Lázár: Combust. Flame **12**, 397 (1968).
- [18] Solymosi, F., S. Börcsök: J. Chem. Soc. A 601 (1970).
- [19] Solymosi, F., T. Bánsági: Proceedings of the 2nd International Conference on Space Engineering, D. Reidel Publ. Co., Dordrecht, Holland, 1970, p. 145.
- [20] Solymosi, F., L. Gera, S. Börcsök: Thirteenth Symposium (Intern.) on Combustion, The Combustion Institute, Pittsburgh, 1971, p. 1009.
- [21] Solymosi, F., L. Gera: J. Phys. Chem. **75**, 491 (1971).
- [22] Solymosi, F., P. Bor, S. Börcsök: Combust. Flame **15**, 305 (1971).
- [23] Solymosi, F., J. Raskó: Magy. Kém. Folyóirat **81**, 479 (1975).
- [24] Joó, B.: Thesis, Szeged 1969.
- [25] Solymosi, F., J. Raskó: Proc. of the 4th Intern. Conf. Therm. Anal., Akadémiai Kiadó, Budapest, 1975, p. 153.
- [26] Solymosi, F., S. Börcsök, E. Varga: Paper presented at the 3rd International Conference on Space Technology, Rome, 1971.
- [27] Solymosi, F., S. Börcsök, J. Raskó, J. Kiss: Fourteenth Symposium (Intern.) on Combustion, The Combustion Institute, Pittsburgh, 1973, p. 1309.
- [28] Kiss, J.: Thesis, Szeged 1972.
- [29] Solymosi, F., J. Raskó, S. Börcsök: to be published
- [30] Pearson, G.: Combust. Flame **14**, 73 (1970).
- [31] Gilbert, R., P. W. M. Jacobs: Can. J. Chem. **49**, 2827 (1971).
- [32] Solymosi, F., J. H. Block: J. Catal. **42**, 173 (1976).
- [33] Gilbert, R., P. W. M. Jacobs: Combust. Flame **16**, 327 (1971).
- [34] Jacobs, P. W. M., J. Stevenson: Combust. Flame **19**, 327, 343 (1972).
- [35] Jacobs, P. W. M., J. Stevenson: Combust. Flame **20**, 51 (1973).
- [36] Jacobs, P. W. M., J. Stevenson: J. Phys. Chem. **76**, 1795 (1972).
- [37] Remark of M. A. A. Clyne to the paper ref. [46].
- [38] Pearson, G. S.: Combust. Flame **14**, 73 (1970).
- [39] Cummings, G. A., G. S. Pearson: Combust. Flame **8**, 199 (1964).
- [40] Heath G. A., G. S. Pearson: Eleventh Symp. (Intern.) Combustion, The Combustion Institute, Pittsburgh, 1967, p. 967.
- [41] Cummings, G. A., A. R. Hall: Tenth Symp. (Intern.) Combustion, The Combustion Institute, Pittsburgh, 1965, p. 1365

- [42] *Pearson, G. S.*: Combust. Flame **12**, 54 (1968).
- [43] *Pearson, G. S.*: Combust. Flame **11**, 97 (1967).
- [44] *Pearson, G. S.*: Combust. Flame **11**, 103 (1967).
- [45] *Pearson, G. S.*: Combust. Flame **11**, 471 (1967).
- [46] *Hall, A. R., G. S. Pearson*: Twelfth Symp. (Intern.) Combustion, The Combustion Institute, Pittsburgh, 1969. p. 1369.
- [47] *Lafite, P., J. Combourieu, J. Hajal, M. Ben Caid, R. Moreau*: Eleventh Symp. (Intern.) Combustion, The Combustion Institute, Pittsburgh, 1967. p. 941.
- [48] *Combourieu, J., G. Moreau, R. Moreau, G. Pearson*: AIAA J. **8**, 594 (1970).
- [49] *Combourieu, J., G. Moreau, R. Moreau, G. Pearson*: Combust. Flame **13**, 596 (1969).
- [50] *Clyne, M. A. A., J. A. Coxon*: Proc. Roy. Soc. A **303**, 207 (1968).
- [51] *Clyne, M. A. A., J. A. Coxon*: Trans. Faraday Soc. **62**, 1175 (1966).
- [52] *Pearson, G. S., D. Sutton*: AIAA J. **4**, 954 (1966).
- [53] *Pearson, G. S., D. Sutton*: AIAA J. **5**, 344 (1967).
- [54] *Pearson, G. S., D. Sutton*: AIAA J. **5**, 2101 (1967).
- [55] *Pearson, G. S., D. Sutton*: AIAA J. **7**, 770 (1969).
- [56] *Solymosi, F., S. Böresök*: Combust. Flame **25**, 135 (1975).
- [57] *Solymosi, F., S. Böresök*: Sixteenth Symp. (Intern.) on Combustion, The Combustion Institute, Pittsburgh, 1977.

ТЕРМИЧЕСКАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ ПЕРХЛОРНОЙ КИСЛОТЫ

Ф. Шольмоши

Рассмотрены работы занимающиеся вопросами гомогенного термического распада перхлорной кислоты и дан критический обзор представлений о механизме распада.

SYNTHESIS OF THE 1-¹⁴C-GLYCINE-LABELLED C-TERMINAL PENTAPEPTIDE OF GASTRIN

L. BALÁSPIRI and B. PENKE

Institute of Medical Chemistry, University Medical School, Szeged, Hungary

P. PALLAI and F. SIROKMÁN

Biological Center of the Hungarian Academy of Sciences, Szeged, Hungary

L. VARGA and V. VARRÓ

The I. Department of Medicine, University Medical School, Szeged, Hungary

(Received January 11, 1977)

The pentachloro- and pentafluorophenyl esters of *t*-butyloxycarbonyl (BOC)-1-¹⁴C-glycine*, were prepared, and hence the 1-¹⁴C-glycine-labelled C-terminal pentapeptide of gastrin. Three pentapeptides of different specific radioactivities were prepared for a study of *in vivo* metabolism and transport phenomena.

The C-terminal tetrapeptide of gastrin (H-Trp-Met-Asp-PheNH₂) is known to exhibit the full range of biological activity of the original heptadecapeptide [1]. Numerous analogues of this tetrapeptide have been synthesized to study the connections between chemical structure and biological activity [2]. We wished to study the mechanism of action, transport and metabolism of gastrin and its C-terminal pentapeptide. Therefore, the pentapeptide BOC-1-¹⁴C-Gly-Trp-Met-Asp-PheNH₂ was synthesized, first with two different low specific radioactivities (168 μCi/mmol and 450 μCi/mmol), and used them in a study of the metabolism [3]. Later, a pentapeptide of higher specific activity (7.5 mCi/mmol), necessary for autoradiographic investigations with light- and electronmicroscopy, was synthesized.

1-¹⁴C-glycine was prepared from 1-¹⁴C-bromoacetic acid of three different specific radioactivities by the method described by MURRAY and WILLIAM [4]. We tried to elaborate a method which permits application of radioactive glycine with the highest efficiency possible. To this end the pentapeptide was synthesized by two different methods.

The tetrapeptide used in the synthesis of both pentapeptides of lower specific radioactivity was prepared by applying pentachlorophenyl esters of BOC-amino-acids, and by protecting the β-carboxyl group of the aspartic acid with a *t*-butyl group (Fig. 1). The yield of the coupling of active esters was 80–85% in each case. Coupling of BOC-1-¹⁴C-glycine was also achieved *via* the pentachlorophenyl ester;

* Abbreviations accepted by the IUPAC-IUB (1967) for peptide chemistry are used in this paper: Z = carbobenzyloxy = benzyloxycarbonyl; BOC = *t*-butyloxycarbonyl; FOR = formyl; OBut = *t*-butylester.

with an 85% yield in this case, too. The pentapeptides proved not quite homogeneous; further purification was necessary, presumably because of partial oxidation of the tryptophan or methionine. After purification, the yield was about 70% of the starting BOC-L-¹⁴C-glycine.

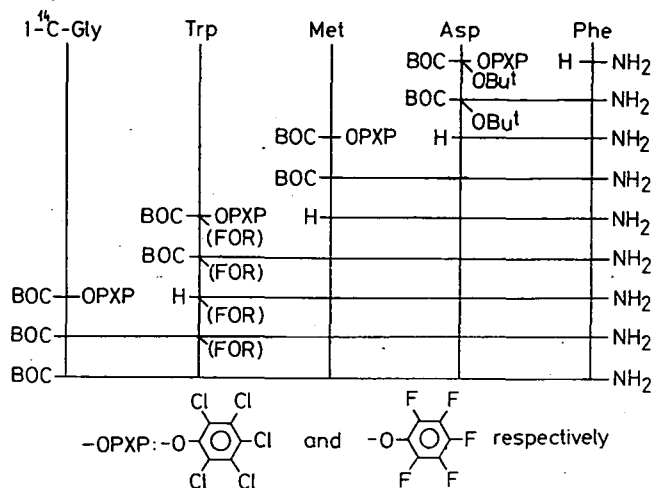


Fig. 1

In the synthesis of the radioactive pentapeptide of higher specific activity, use was made of the experience obtained in the above syntheses. The tetrapeptide was prepared by the method of KISFALUDY *et al.* [5]. Application of the pentafluorophenyl esters of BOC amino acids in a twofold excess resulted in very rapid synthesis. The β -carboxyl group of the aspartic acid was protected with a *t*-butyl group in this case, too; the indole ring of the tryptophan was protected with a formyl group [6] to avoid side-reactions (Fig. 1). The yields of the coupling steps were about 90%, and we succeeded in obtaining the pure tetrapeptide H-Trp-Met-Asp-PheNH₂. The pentafluorophenyl ester of BOC-1-¹⁴C-glycine was prepared in 97% yield, and coupled with the equivalent quantity of the above tetrapeptide. Splitting-off of the N^{im}-formyl group from the pentapeptide gave an 85% yield of radiochromatographically-pure pentapeptide (checked in 3 different solvent systems). The purity was also checked by amino acid analysis.

Comparison of the two methods of synthesis indicated the use of pentafluorophenyl esters to be the more favourable.

All three radioactive pentapeptides prepared proved to possess the full biological activity of the product ICI 50, 123 ("Peptavlon"). The measuring of biological activities was performed by conductometric titration of chloride ion liberated in rat stomach on the *iv.* dosage of pentapeptides.

These preparations were mainly used to study the metabolism of the pentapeptide [3, 7]. We recently started an investigation of the transport and the mechanism of action of the gastrin pentapeptide of higher activity.

Experimental

Pentachlorophenyl ester of t-butyloxycarbonyl-1-¹⁴C-glycine

1.17 g (4.4 mmole) pentachlorophenol, dissolved in 15 ml ethyl acetate, was cooled to 0 °C, and 0.824 g (4.0 mmole) dicyclohexylcarbodiimide (DCC), dissolved in 2 ml ethyl acetate, was added. After 2 min stirring, 0.700 g (4.0 mmole) BOC-1-¹⁴C-glycine, dissolved in 4 ml ethyl acetate, was added to the solution, which was subsequently stirred at 0 °C for 1 hr and left to stand overnight. The dicyclohexylurea (DCU) formed was filtered off, the solution was evaporated to dryness, and the residue was dissolved in tetrahydrofuran which was next cooled to 0 °C. After the precipitated DCU had been filtered off, the solution was evaporated to dryness and the active ester crystallized from ethyl acetate—petroleum ether. Yield: 1.43 g (85%) chromatographically-pure product; m.p.: 138—139 °C (lit. 142 °C [8]). The specific radioactivities of two preparates worked up with these quantities were 168 μCi/mmole and 450 μCi/mmole, respectively; these data are equal to those for the original BOC-1-¹⁴C-glycine materials.

Pentafluorophenyl ester of t-butyloxycarbonyl-1-¹⁴C-glycine

17.5 mg (0.1 mmole) BOC-1-¹⁴C-glycine and 22 mg (0.12 mmole) pentafluorophenol, dissolved in 0.2 ml ethyl acetate, was cooled to 0 °C, 25 mg (0.12 mmole) DCC dissolved in 0.1 ml ethyl acetate was added, and the mixture was stirred at 0 °C for 1 hr and then left to stand at -10 °C for 30 min. After the DCU had been filtered off, the solution was evaporated to dryness and the crude product was triturated with *n*-hexane. Yield: 32 mg (95%) chromatographically-pure product; m.p.: 75—76 °C (lit. 79—80 °C [9]). Specific radioactivity: 7.5 mCi/mmole; this is equal to the value for the original BOC-1-¹⁴C-glycine.

Tryptophyl-methionyl-asparaginyl-phenylalanineamide

Method (a) (with pentachlorophenyl esters). Starting from 3.28 g (20 mmole) phenylalanineamide, equivalent quantities of pentachlorophenyl esters of carbobenzyloxy or BOC amino acids were used in each step of the synthesis. Coupling was performed in DMF; after 24 hr reaction time the mixture was poured into 0.2 M aqueous KHSO₄ and ether with vigorous stirring at 0 °C. The protected peptides, which solidified after a short standing, were filtered and purified by crystallization. The data obtained for the different protected peptides were as follows: Z-Asp(OBut)-PheNH₂ 7.05 g (15 mmole, 75%), m.p.: 158 °C, recrystallized from isopropanol; BOC-Met-Asp-PheNH₂ 6.3 g (12.5 mmole, 83%), m.p.: 208—209 °C, crystallized from 2-ethoxy-ethanol; BOC-Trp-Met-Asp-PheNH₂ 6.95 g (10 mmole, 80%), m.p.: 212—213 °C. The carbobenzyloxy protecting group was split off by hydrogenation, and the other protecting groups (BOC- and OBut) by acidolysis with 90% trifluoroacetic acid (TFA) for 30 min; in the case of the tripeptide and tetrapeptide; a N₂-blanket was used and 5% thioglycolic acid was added to the mixture

in order to avoid oxidation. The tetrapeptide trifluoroacetate was crystallized from methanol—ether, m.p.: 192—194 °C; m.p. of the free base: 245—248 °C

Method (b) (with pentafluorophenyl esters). In this synthesis we started from 2 mmole phenylalanineamide, used in a twofold excess, in this case with respect to the Z-Asp(OBut)-OPFP. In the further coupling steps, the corresponding BOC amino acid pentafluorophenyl esters were applied in twofold excess. The couplings were performed in DMF, the pH being adjusted to about 8—8.5 by addition of triethylamine. After 30—60 min reaction time the DMF was evaporated off and the residue was dissolved in ethyl acetate, washed with 0.5 M aqueous KHSO_4 , then with water, dried and evaporated. The protected peptides were crystallized from mixtures of ethyl acetate—hexane or ether—hexane, in which the starting pentafluorophenyl esters remained dissolved. The protected tetrapeptide was isolated by pouring into a mixture of 0.2 M aqueous KHSO_4 and ether. The results obtained for the different protected peptides were as follows: Z-Asp(OBut)-PheNH₂ 0.42 g (0.9 mmole, 90%), m.p.: 156—158 °C; BOC-Met-Asp(OBut)-PheNH₂ 0.40 g (0.76 mmole, 85%), m.p.: 172—173 °C; BOC-Trp(FOR)-Met-Asp-PheNH₂ 0.47 g (0.66 mmole, 87%), m.p.: 209—210 °C. The carbobenzyloxy protecting group was split off by hydrogenation, and the BOC- and -OBut protecting groups with 4 N HCl in dioxan for 30 min; in the case of the tripeptide and tetrapeptide a N₂-blanket was used and 5% thioglycolic acid was added to the mixture in order to avoid oxidation. The free tetrapeptide hydrochloride was obtained in 97% yield; m.p.: 220—222 °C.

t-Butyloxycarbonyl-1-¹⁴C-glycyl-tryptophyl-methionyl-asparaginyl-phenylalanineamide

Method (a) (with pentachlorophenyl ester). 2.04 g (3.4 mmole) tetrapeptide synthesized by method (a) and 1.43 g (3.4 mmole) BOC-1-¹⁴C-glycine-pentachlorophenyl ester were dissolved in 15 ml DMF, and 0.77 ml (7 mmole) N-methylmorpholine was added. After 36 hr reaction time, the mixture was poured into a mixture of 100 ml 0.2 M aqueous KHSO_4 and 30 ml ether under vigorous stirring at 0 °C. After 30 min stirring the protected pentapeptide was filtered off, washed with water, then with ether, and dried in an exsiccator. The crude product (2.1 g, 85%) was purified by chromatography on a silica gel column and eluted with a 60:20:6:11 mixture of ethyl acetate—pyridine—acetic acid—water. Yield: 1.8 g (70%) radiochromatographically homogeneous product, R_f values: 0.42 (chloroform—methanol—acetic acid 70:30:1); 0.58 (*n*-butanol—water—acetic acid 4:1:1); 0.31 (ethyl acetate—pyridine—water—acetic acid 120:20::11:6). M.p.: 197—200 °C. $[\alpha]_D^{25} = -29 \pm 2^\circ$ ($c=1.0$, DMF). Amino acid analysis: Phe 1.00; Asp 0.95; Met 0.93; Gly 1.02; Trp 0.90.

Anal.: C₃₆H₄₇O₉N₇S (753.8). Calc.: C 57.4, H 6.25, N 12.9%. Found: C 57.1, H 6.30, N 13.2%.

Method (b) (with pentafluorophenyl ester). 59 mg (0.095 mmole) H-Trp(FOR)-Met-Asp-PheNH₂ and 32 mg (0.095 mmole) BOC-1-¹⁴C-Gly-OPFP were dissolved in 0.5 ml DMF, and 0.022 ml (0.2 mmole) N-methylmorpholine was added. During the reaction the pH was held constant at pH 8 by addition of N-methylmorpholine; the reaction was quantitatively complete in 6 hr. The reaction mixture was poured into a mixture of 5 ml 0.2 M aqueous KHSO_4 and 2 ml ether under vigorous stirring.

The protected pentapeptide was filtered off, washed with water, ether, and *n*-hexane and dried. In order to split off the N^{im}-formyl group, the protected pentapeptide was dissolved in 0.5 ml DMF, and 5 equivalents of piperidine were added [10]; after 0.5 hr the pentapeptide was poured into a mixture of 0.2 M aqueous KHSO₄ and ether, as described above. 60.3 mg (0.08 mmole, 85%) radiochromatographically-pure pentapeptide was obtained, *R_f* values: 0.40 (chloroform—methanol—acetic acid 70:30:1); 0.56 (*n*-butanol—water—acetic acid 120:20:11:6). M.p.: 204—205 °C, specific activity: 7.5 mCi/mmmole. Amino acid analysis: Gly 1.00; Phe 1.04; Asp 0.95; Met 0.92; Trp 0.92.

References

- [1] Tracy, H. J., R. A. Gregory: *Nature* **204**, 935 (1964).
- [2] Morley, J. S.: *Proc. Roy. Soc. London, Ser. B.* **107**, 97 (1968).
- [3] Varró, V., L. Varga, L. Csernay, J. Náfrádi, B. Penke and L. Balásperi: *Acta Hepato-Gastro-enterol.* **20**, 507 (1973).
- [4] Murray, A. and D. L. William: *Organic Syntheses with Isotopes*. Interscience Publ. Co., New York, 1958, p. 159.
- [5] Kisfaludy, L., I. Schön, T. Szirtes, O. Nyéki, M. Löw: *Tetrahedron Letters* **1974**, 1785.
- [6] Ohno, M., S. Tsukamoto: *Bull. Chem. Soc. Japan* **45**, 2852 (1972).
- [7] Varró, V., L. Varga, L. Csernay, J. Náfrádi, B. Penke, L. Balásperi: *Sechenov Phys. Journal of the USSR* **59**, 1591 (1973).
- [8] Johnson, B. J., E. G. Trash: *J. Org. Chem.* **33**, 4521 (1968).
- [9] Kisfaludy, L., M. Löw, O. Nyéki, T. Szirtes and I. Schön: *Annalen* **1973**, 1421.
- [10] Löw, M.: Personal communication.

СИНТЕЗ С-КОНЦЕВОГО ПЕНТАПЕПТИДА ГАСТРИНА, СОДЕРЖАЩЕГО 1-¹⁴C-ГЛИЦИНА

Л. Балашпери, Б. Пэнкэ, П. Паллаи, Ф. Широкуман, Л. Варга и В. Варро

Синтезированы пентафтор- и пентафторфениловый эфир трет-бутилоксикарбонил-1-¹⁴C-глицина, и с применением этих эфиров С-концевого пентапептида гастрин, содержащего 1-¹⁴C-глицина. Синтезированы 3 разных специфических радиоактивных пентапептида, для „*in vivo*” исследования метаболических и транспортных процессов.

TEILCHENGEWICHTSZUSAMMENSETZUNG VON HUMINSÄUREN AUS HOCHMOOR-HUMUSKOMPLEXEN

Von

S. SÍPOS¹, W. ROCHUS² und E. TOMBÁCZ¹

¹ Institut für Kolloidchemie der Attila József Universität, Szeged und

² Interfakultatives Lehrgebiet Chemie der Universität, Göttingen

(Eingegangen am 20. November 1976)

Im Bereich eines Hochmoores wurden 3 Standorte mit unterschiedlichem Entwicklungsstadium in Hinblick auf die Zusammensetzung ihrer Huminstoffkomplexe chemisch-analytisch untersucht und die Huminsäurefraktionen gelchromatographisch aufgetrennt. Es wurden die mittleren Teilchengewichte der Huminsäuren nach zwei verschiedenen Methoden bestimmt sowie die Verteilung der Huminsäuren auf verschiedene Teilchengewichtsbereiche ermittelt. Hieraus ergibt sich u. a., daß bei der Humifizierung am Niedermoorstandort und am Fichtenstandort Huminsäuren mit kleineren Teilchengewichten und höherem Gehalt an O-funktionellen Gruppen entstehen als am Hochmoorstandort. Menge und Art der entstehenden Humifizierungsprodukte sind sowohl vom pflanzlichen Ausgangsmaterial als auch von weiteren ökologischen Standortfaktoren abhängig. Die Teilchengewichtsverteilung innerhalb von Huminsäurenfraktionen ist offenbar typisch für den jeweils vorliegenden Komplex. Inwieweit allgemeingültige Aussagen, etwa über eine Beziehung zum Humifizierungsgrad und zu anderen ökologischen Faktoren, möglich sind, soll in weiteren Untersuchungen geklärt werden.

Einleitung

Die Charakterisierung von Torfen erfolgt im allgemeinen durch den Zeretzungsgrad bzw. den bei dessen Bestimmung gewonnenen Daten und eine botanische und bodenkundliche Standortbeschreibung.

Wenn man Näheres über die Humifizierung des pflanzlichen Ausgangsmaterials am jeweiligen Standort erfahren will, benötigt man außerdem vor allem Daten über die daraus entstandenen Humifizierungsprodukte, vor allem Fulvosäuren und Huminsäuren. Diese ermöglichen in Verbindung mit den übrigen Daten eine wesentlich verbesserte Beschreibung des Torfes, da seine biologischen Eigenschaften durch diese Substanzen viel stärker geprägt werden als durch die relativ indifferenten unzeretzten oder nur wenig zersetzten Lignin- und Celluloserückstände des pflanzlichen Ausgangsmaterials. Unterschiede in der Zusammensetzung sowie den chemischen und physikalisch-chemischen Eigenschaften dieser Stoffklassen sind zudem analytisch ziemlich genau zu erfassen, zur Charakterisierung zu verwenden, und sie können auch für die Diskussion der Humifizierung und der Torfgenese herangezogen werden.

Dieses soll an einem Beispiel dargelegt werden. Untersucht wurde ein ombrosoligenes Hochmoor im Oberharz (Sonneberger Moor), aus dem an 3 verschiedenen Standorten unterschiedlichen Entwicklungsgrades Proben entnommen wurden. Dieses Moor steht unter Naturschutz und ist mit seiner ursprünglichen Vegetation

gut erhalten. Es wurde insbesondere von JENSEN [1, 2] und SCHNEEKLOTH und SCHNEIDER [5] eingehend beschrieben. Zur Ergänzung dieser ökologischen und botanischen Untersuchungen wurden chemische Untersuchungen zur Erfassung der Huminstoffkomplexe einiger Standorte mit typischen Entwicklungsstufen durchgeführt.

Material und Methodik

Im folgenden werden die Untersuchungsergebnisse vor allem der Huminsäurefraktionen vom

- a) *Vaccinium uliginosum*-Niedermoor-Stufenkomplex,
- b) Wachstumkomplex der Hochmoor-Stufenkomplexe, bei dem *Sphagnetum magellanicum* die wichtigste Pflanzengesellschaft bildet, und vom
- c) *Piceeto-Vaccinietum uliginosi herzynum*, einem Fichtenstandort auf Torf am Unterhang des Moores

mitgeteilt. Es wurden hier jeweils etwa 20 l frischer Torf aus 25–30 cm Tiefe entnommen und erschöpfend mit 0,1 N Salzsäure und anschließend mit 0,1 N Kalilauge nach der Methode von ROCHUS [3, 4] extrahiert, wobei die Huminsäuren in ausreichenden Mengen für weitere Untersuchungen gewonnen werden konnten.

Ergebnisse

Die wesentlichen Analysedaten sind in Tab. I zusammengestellt. Hieraus wird auch der mengenmäßig bedeutende und unterschiedliche Huminsäuregehalt der Torfe deutlich. Der Huminsäuregehalt ist beim Fichtenstandort mit 39,7% am höchsten, beim Niedermoor-Stufenkomplex mit 32,1% noch deutlich höher als beim nicht so stark zersetzten Hochmoor-Wachstumskomplex, bei dem 29,8% der Trockensubstanz als Huminsäuren vorliegen.

Der gegenüber dem Wachstumkomplex deutlich höhere Huminsäuregehalt im Niedermoor-Stufenkomplex könnte durch einen höheren Zersetzungsgrad des Torfes bedingt sein, worauf auch der relativ hohe Calciumgehalt in der Asche hindeuten würde. Da der pH-Wert dieses Standortes noch unter dem des Wachstumkomplexes liegt, ist anzunehmen, daß ein großer Teil des höheren Huminsäuregehaltes auf die diesen Standort besiedelnden Pflanzengesellschaften (*Vaccinium uliginosum*) zurückzuführen sind, bei deren Humifizierung offenbar mehr Huminsäuren entstehen als bei der Humifizierung von Sphagnumarten des Wachstumkomplexes. Hierauf deutet auch der etwa gleich hohe C-Gehalt an den beiden Torfstandorten hin, der bei höherem Zersetzungsgrad des Niedermoor-Stufenkomplexes ebenfalls höher liegen müßte.

Zur weiteren Kennzeichnung der Huminsäurefraktion wurde das mittlere Teilchengewicht (TG) sowohl unter Verwendung der Ultrazentrifugentechnik als auch unter Verwendung der Gelchromatographie an Sephadex G-50 bestimmt (SÍPOS u. a. [6–8]). Die Ergebnisse sind in Tabl. II dargestellt.

Hieraus ist ersichtlich, daß die Huminsäuren des Wachstumkomplexes das höchste mittlere Teilchengewicht aufweisen und das der Huminsäuren aus dem Niedermoor-Stufenkomplex wesentlich niedriger liegt. Noch niedriger liegt das der Huminsäuren vom Fichtenstandort. Dadurch kommt deutlich zum Ausdruck, daß nicht

Tabelle I

Analysendaten der Torfproben aus einem *Vaccinium-uliginosum*-Niedermoor-Stufenkomplex (a), einem Wachstumkomplex der Hochmoor-Stufenkomplexe (b) und einem *Piceeto-Vaccinietum-uliginosi hercynicum* (c)

	a	b	c
pH-Wert	3,6	3,8	3,3
Asche in % der TS	4,1	1,8	3,2
C-Gehalt (% i. d. TS)	48,5	48,4	52,8
N-Gehalt (% i. d. TS)	0,5	0,7	1,8
Bitumen (% i. d. TS)	4,9	5,3	10,1
eeR (% der TS)	30,7	30,1	28,4
Huminsäuren (% der TS)	32,1	29,8	39,7
Fulfosäuren und (% d. TS)	28,2	33,0	18,6
Nichthuminstoffe			

TS = Trockensubstanz

eeR = erschöpfend extrahierter Rückstand

Tabelle II

Mittlere Teilchengewichte der untersuchten Huminsäuren von den Standorten a (Niedermoorkomplex), b (Hochmoorkomplex), c (Fichtenstandort)

	a	b	c
Mittl. TG-Best. mit Ulze	11 500	19 200	9000
Mittl. TG-Best. mit Gelchr.	9 700	16 000	7250

nur die Menge der Huminsäuren, sondern auch ihre Zusammensetzung an den untersuchten Standorten unterschiedlich ist und zum Entwicklungsgrad des Moores bzw. Torfes in Beziehung steht.

Im Verlauf der Humifizierung entstehen offenbar aus den Pflanzengesellschaften des Wachstumkomplexes Huminsäuren mit höherem mittlerem Teilchengewicht als aus den Assoziationen des Niedermoor-Stufenkomplexes und des Fichtenstandortes. Nach JENSEN [1, 2] ist das *Piceeto-Vaccinietum* in der typischen Subassoziation im Bereich der Hochmoorvegetation- also z. B. am Randgehänge aller ombrotrophen Hochmoore, bezüglich der floristisch-soziologischen Konstitution identisch mit derselben Gesellschaft im Bereich der ärmsten Niedermoor-Stufenkomplexe. Das kommt auch bei dem vorliegenden Untersuchungsergebnis in der Teilchengrößenverteilung der Huminsäurefraktionen der verschiedenen Standorte zum Ausdruck.

Die Differenz zwischen den nach der Ultrazentrifugentechnik und den aus den gelchromatographischen Ergebnissen ermittelten Werten für die mittleren Teilchengewichte erklärt sich aus den jeweils aus experimentellen Gründen verwendeten unterschiedlichen pH-Werten der Huminsäurelösung von 6,0 bzw. 7,5. Dies läßt sich auch durch elektronenoptische Untersuchungen nachweisen [6].

Noch deutlicher wird die spezifische Zusammensetzung der Huminsäurefraktionen der verschiedenen Standorte, wenn man die in Tab. III dargestellte, aufgeschlüsselte Verteilung der Huminsäuren auf die angegebenen Teilchengewichtsbereiche betrachtet. Im Größenbereich bis 8500 finden sich 10,7% der Huminsäuren vom Hochmoorstandort, 17,3% vom Niedermoorstandort und 22,9% vom Fichtenstandort. Im Bereich von 8500 bis 21 500 befinden sich 34,0% der Hochmoor-, 32,8% der Niedermoor- und 30,0% der Fichtenstandorthuminsäuren. Im Teilchengewichtsbereich über 21 500 finden sich beim Hochmoorstandort 55,1%, beim Niedermoorstandort 50,1% und beim Fichtenstandort 47,0% der Huminsäuren. Diese können nochmals an G—100 aufgetrennt werden.

Tabelle III

Teilchengewichtsverteilung der untersuchten Huminsäuren aus dem Niedermoorkomplex (a), Hochmoorkomplex (b), und Fichtenstandort (c) (Jeweils in % von der Gesamtfraktion)

Teilchengewichtsfractionen	a	b	c
28 000	41,4	34,9	26,0
25 000—28 000	12,0	12,5	10,3
21 500—25 000	6,7	7,7	10,7
18 500—21 500	9,1	10,7	8,4
15 000—18 500	8,6	8,4	7,0
12 000—15 000	8,2	7,9	6,4
8 500—12 000	6,9	7,0	8,2
6 000—8 500	6,3	5,4	7,1
3 500—6 000	5,6	3,7	6,4
1 000—3 500	3,1	—	4,8
1000	2,3	1,6	4,6

Hieraus ergibt sich, daß die Humifizierung der verschiedenen Pflanzengesellschaften an den jeweiligen Standorten zu Produkten mit unterschiedlichen Teilchengewichten führt. Diese unterscheiden sich, wie aus den Infrarot-Spektren zu ersehen ist, auch chemisch durch die Art und Menge der funktionellen Gruppen. Die Diskussion dieser Spektren und ihre Auswertung erfolgt an anderer Stelle.

Literatur

- [1] Jensen, U.: Naturschutz und Landschaftsplan in Niedersachsen H. 1, Hannover, 1961.
- [2] Jensen, U.: Mitt. Flor. Soc. Arb.-Gem. 1962.
- [3] Rochus, W.: Scheffer-Festschr. Göttingen, 1964.
- [4] Rochus, W.: Mitt. d. Dtsch. Bodenkdl. Ges. 4, 301 (1965).
- [5] Schneekloth, H., S. Schneider: Telma 1, 73 (1971).
- [6] Sipos, S., É. Sipos, I. Dékány, A. Deér, I. Horváth: Intern. Peat Symposium, Gdansk, 1974.
- [7] Sipos, S., I. Dékány, F. Szántó, É. Sipos: Acta Phys. et Chem. Szeged 18, 253 (1972).
- [8] Sipos, S., É. Sipos, I. Dékány, A. Deér, T. Meisel, B. Lakatos: Agrokémia és Talajtan 23, 313 (1974).

МОЛЕКУЛЯРНО-ВЕСОВОЙ СОСТАВ ГУМИНОВЫХ КИСЛОТ
ИЗ ТОРФЯНО-ГУМУСНЫХ КОМПЛЕКСОВ*Ш. Шунюш, В. Рохус и Э. Томбац*

В образцах, взятых с трех мест верхнего пласта торфяного месторождения, изучены составы гуминовых комплексов и с помощью гель-хроматографии разделены фракции гуминовых кислот. Двумя различными методами определены средние молекулярные веса гуминовых кислот и установлено их молекулярно-весовое распределение. Полученные результаты показывают, что при гумусообразовании гуминовых кислот меньшие молекулярные веса и большее содержание функциональных групп наблюдается в нижних торфяных слоях и пластах елового происхождения, чем в верхних пластах. Количество и характер продуктов гумусообразования таким образом зависит от природы исходного материала, а также от дальнейших экологических условий развития пластов.

Молекулярно-весовое распределение внутри фракций гуминовых кислот, очевидно, является типичным для изученных комплексов.

Вопрос о том, насколько закономерно обобщение зависимости степени гумусообразования и ряда экологических факторов, является предметом дальнейшего изучения.

INDEX

<i>F. Berencz</i> : The Relation of the Spin Operator Method with Other Author's Similar Methods	211
<i>F. Berencz</i> : n -Electron ($n=4, 6, 8$) Quintets, Septets, and Nonets as S^2 Eigenfunctions	217
<i>V. Maráz</i> : Approximate Functions for $4s, 4p$ Slater-Orbitals for Transition Metal Ions Having d^n Electron Configurations	225
<i>А. Н. Рубинов и В. И. Томин</i> : Применение электрохимических реакций в лазерах на красителях	235
<i>В. А. Живнов и И. Ю. Румянцев</i> : Электрохемилюминесценция неводных растворов красителей при электролизе	243
<i>С. С. Ануфрик, С. П. Забирко, И. А. Морозов, В. А. Мостовников, В. С. Моткин, А. Н. Рубинов и А. М. Русецкий</i> : Эффективный лазер на красителях с ламповой накачкой	249
<i>T. Szörényi and K. Szanka</i> : Emission Spectra of Mn^{2+} in Borate Glasses	259
<i>К. М. Датиев, С. М. Попов, К. Д. Басиев, В. Г. Гостиев и И. Т. Цогоев</i> : Влияние магнитного поля на ударную ионизацию в полупроводниках	263
<i>К. М. Датиев</i> : Влияние граничных состояний на статистические параметры гетероперехода Ge—GaAs в режиме пробоя	269
<i>K. Bali, L. Michailovits and I. Hevesi</i> : Etching Investigations on Single Crystals of V_2O_5	279
<i>В. И. Галибей, И. Лабади и И. А. Андор</i> : Термическая устойчивость и иницирующая активность при полимеризации стирола диацильных перекисей, содержащих заместитель в β -положении к карбонильному углероду	287
<i>M. Véber and L. J. Csányi</i> : Study of the Formation of the Peroxotitanium(IV) Complex	297
<i>А. А. Опаловский, И. И. Сейфуллина, и Т. В. Петрова</i> : Синтез и очистка гексафторфосфата калия	305
<i>D. Király and A. Péter</i> : Direct Gas Chromatographic Determination of Propionyl Chloride	313
<i>F. Solymosi</i> : Thermal Stability of Perchloric Acid	317
<i>L. Balásperi, B. Penke, P. Pallai, F. Sirokmán, L. Varga and V. Varró</i> : Synthesis of the 1— ^{14}C -Glycine-Labelled C-Terminal Pentapeptide of Gastrin	355
<i>S. Sípós, W. Rochus und E. Tombácz</i> : Teilchengewichtszusammensetzung von Huminsäuren aus Hochmoor-Humuskomplexen	361

TOMI PRIORES

Acta Chemica, Mineralogica et Physica	Tom.	I,	Fasc.	1—2,	1928—29.
Acta Chemica, Mineralogica et Physica	Tom.	II,	Fasc.	1—2,	1932.
Acta Chemica, Mineralogica et Physica	Tom.	III,	Fasc.	1—3,	1934.
Acta Chemica, Mineralogica et Physica	Tom.	IV,	Fasc.	1—3,	1934.
Acta Chemica, Mineralogica et Physica	Tom.	V,	Fasc.	1—3,	1937.
Acta Chemica, Mineralogica et Physica	Tom.	VI,	Fasc.	1—3,	1938.
Acta Chemica, Mineralogica et Physica	Tom.	VII,	Fasc.	1—3,	1939.
Acta Chemica et Physica	Tom.	I,	Fasc.	1—2,	1942.
Acta Chemica et Physica	Tom.	II,	Fasc.	1—6,	1948—50.
Acta Physica et Chemica, Nova series	Tom.	I,	Fasc.	1—4,	1955.
Acta Physica et Chemica, Nova series	Tom.	II,	Fasc.	1—4,	1956.
Acta Physica et Chemica, Nova series	Tom.	II,	Fasc.	1—5,	1957.
Acta Physica et Chemica, Nova series	Tom.	IV,	Fasc.	1—2,	1958.
Acta Physica et Chemica, Nova series	Tom.	IV,	Fasc.	3—4,	1958.
Acta Physica et Chemica, Nova series	Tom.	V,	Fasc.	1—2,	1959.
Acta Physica et Chemica, Nova series	Tom.	V,	Fasc.	3—4,	1959.
Acta Physica et Chemica, Nova series	Tom.	VI,	Fasc.	1—4,	1960.
Acta Physica et Chemica, Nova series	Tom.	VII,	Fasc.	1—2,	1961.
Acta Physica et Chemica, Nova series	Tom.	VII,	Fasc.	3—4,	1961.
Acta Physica et Chemica, Nova series	Tom.	VIII,	Fasc.	1—2,	1962.
Acta Physica et Chemica, Nova series	Tom.	VIII,	Fasc.	3—4,	1962.
Acta Physica et Chemica, Nova series	Tom.	IX,	Fasc.	1—2,	1963.
Acta Physica et Chemica, Nova series	Tom.	IX,	Fasc.	3—4,	1963.
Acta Physica et Chemica, Nova series	Tom.	IX,	Fasc.	3—4,	1963.
Acta Physica et Chemica, Nova series	Tom.	X,	Fasc.	1—2,	1964.
Acta Physica et Chemica, Nova series	Tom.	X,	Fasc.	3—4,	1964.
Acta Physica et Chemica, Nova series	Tom.	XI,	Fasc.	1—2,	1965.
Acta Physica et Chemica, Nova series	Tom.	XI,	Fasc.	3—4,	1965.
Acta Physica et Chemica, Nova series	Tom.	XII,	Fasc.	1—2,	1966.
Acta Physica et Chemica, Nova series	Tom.	XII,	Fasc.	3—4,	1966.
Acta Physica et Chemica, Nova series	Tom.	XIII,	Fasc.	1—2,	1967.
Acta Physica et Chemica, Nova series	Tom.	XIII,	Fasc.	3—4,	1967.
Acta Physica et Chemica, Nova series	Tom.	XIV,	Fasc.	1—2,	1968.
Acta Physica et Chemica, Nova series	Tom.	XIV,	Fasc.	3—4,	1968.
Acta Physica et Chemica, Nova series	Tom.	XV,	Fasc.	1—2,	1969.
Acta Physica et Chemica, Nova series	Tom.	XV,	Fasc.	3—4,	1969.
Acta Physica et Chemica, Nova series	Tom.	XVI,	Fasc.	1—2,	1970.
Acta Physica et Chemica, Nova series	Tom.	XVI,	Fasc.	3—4,	1970.
Acta Physica et Chemica, Nova series	Tom.	XVII,	Fasc.	1—2,	1971.
Acta Physica et Chemica, Nova series	Tom.	XVII,	Fasc.	3—4,	1971.
Acta Physica et Chemica, Nova series	Tom.	XVIII,	Fasc.	1—2,	1972.
Acta Physica et Chemica, Nova series	Tom.	XVIII,	Fasc.	3—4,	1972.
Acta Physica et Chemica, Nova series	Tom.	XIX,	Fasc.	1—2,	1973.
Acta Physica et Chemica, Nova series	Tom.	XIX,	Fasc.	3,	1973.
Acta Physica et Chemica, Nova series	Tom.	XIX,	Fasc.	4,	1973.
Acta Physica et Chemica, Nova series	Tom.	XX,	Fasc.	1—2,	1974.
Acta Physica et Chemica, Nova series	Tom.	XX,	Fasc.	3,	1974.
Acta Physica et Chemica, Nova series	Tom.	XX,	Fasc.	4,	1974.
Acta Physica et Chemica, Nova series	Tom.	XXI,	Fasc.	1—2,	1975.
Acta Physica et Chemica, Nova series	Tom.	XXI,	Fasc.	3—4,	1975.
Acta Physica et Chemica, Nova series	Tom.	XXII,	Fasc.	1—4,	1976.
Acta Physica et Chemica, Nova series	Tom.	XXIII,	Fasc.	1,	1977.

A kiadásért felelős: Dr. Tandori Károly

1977

A kézirat nyomdába érkezett: 1977. március. Megjelenés 1977. október

Példányszám: 550. Ábrák száma 65. Terjedelem: 14 (A/5) iv

Készült monószedéssel, íves magasnyomással, az MNOSZ 5601—50/A szabványok szerint
77-1199 — Szegedi Nyomda — Felelős vezető: Dobó József igazgató